

DIE  
SYNTHETISCHEN DARSTELLUNGSMETHODEN  
DER  
KOHLENSTOFF-VERBINDUNGEN.

VON

**DR. KARL ELBS**

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

---

**ZWEITER BAND.**

SYNTHESEN DURCH ABSPALTUNG; SYNTHESEN DURCH ELEKTROLYSE.



LEIPZIG  
JOHANN AMBROSIOUS BARTH.  
1891.

608

547.2

M91.2

## Inhaltsübersicht des zweiten Bandes.

### V. Abschnitt.

	Seite
Synthesen durch Abspaltung . . . . .	1—448
I. Synthesen durch Abspaltung von Wasserstoff . . . . .	1—30
1. Unmittelbare Wasserstoffabspaltung . . . . .	2—10
2. Wasserstoffabspaltung durch Oxydationsmittel . . . . .	10—30
II. Synthesen durch Abspaltung von Sauerstoff . . . . .	30—39
III. Synthesen durch Abspaltung von Schwefel . . . . .	39—41
IV. Synthesen durch Abspaltung von Stickstoff . . . . .	41—44
V. Synthesen durch Abspaltung von Halogen . . . . .	44—79
1. Abspaltung von Halogen in freiem Zustande . . . . .	45
2. Entziehung von Halogen durch Reduktionsmittel . . . . .	45—46
3. Entziehung von Halogen durch Metalle (Synthesen von WURTZ-FITZIG und von WURTZ) . . . . .	47—79
VI. Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff . . . . .	79—178
1. Freiwillige Abspaltung von Halogenwasserstoff . . . . .	82—94
2. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Alkalien . . . . .	94—121
3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Bleioxyd . . . . .	121
4. Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Natrium . . . . .	121—122
5. Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart von Zink, Eisen, Kupfer oder Silber (ZINCKE'sche Synthese) . . . . .	122—128
6. Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart v. Aluminiumchlorid (Synthese v. FRIEDEL-CRAFFTS) . . . . .	128—171
7. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Eisenchlorid . . . . .	171—174
8. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Chlorzink . . . . .	174—178
VII. Synthesen durch Abspaltung von Wasser . . . . .	179—350
1. Wasserabspaltung aus Alkoholen . . . . .	179—189
2. Wasserabspaltung aus Aldehyden . . . . .	189—223
3. Wasserabspaltung aus Ketonen . . . . .	223—266
4. Wasserabspaltung aus Säuren . . . . .	266—328
5. Wasserabspaltung aus Säureanhydriden . . . . .	328—350
VIII. Synthesen durch Abspaltung von Wasser u. Wasserstoff . . . . .	351—405
1. Synthese von Anthracumarinen . . . . .	353—354
2. Synthese von Alkylisophtalsäuren (Uvitinsäuren) . . . . .	354—356
3. Synthese von Alkylchinolincarbonsäuren (Aniluvito- ninsäuren) . . . . .	356—362
4. Chinolinsynthese von DÖBNER-V. MILLER . . . . .	362—378
5. Chinolinsynthese von C. BEYER . . . . .	378—385
6. Chinolinsynthese von GRÄBE-SKRAUP . . . . .	385—405

	Seite
IX. Synthesen durch Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff . . . . .	405—409
X. Synthesen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff . . . . .	409
XI. Synthesen durch Abspaltung von Ammoniak oder Aminen, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff und dergl. . . . .	410—424
XII. Synthesen durch gleichzeitige Abspaltung mehrerer Elemente in Form ihrer Wasserstoffverbindungen . . . . .	424—426
XIII. Synthesen durch Abspaltung anorganischer Säuren, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff und dergl. . . . .	426—428
XIV. Synthesen durch Abspaltung organischer Säuren, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff und dergl. . . . .	428—448

#### VI. Abschnitt.

Synthesen durch Elektrolyse . . . . .	449—452
---------------------------------------	---------

Die Literatur hat Berücksichtigung gefunden:

In Band I bis zum 1. April 1889;  
in Band II, Seite 1—178 bis zum 1. März 1890;  
in Band II, Seite 178—452 bis zum 1. Oktober 1890.



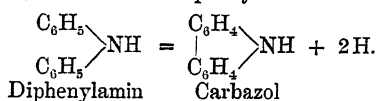
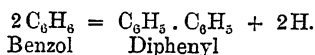
## V.

# Synthesen durch Abspaltung.

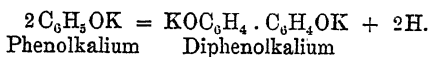
### I. Synthesen durch Abspaltung von Wasserstoff.

#### 1. Unmittelbare Wasserstoffabspaltung.

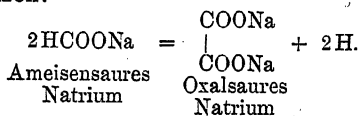
1. Aus (aromatischen) Kohlenwasserstoffen und aus Aminen durch Erhitzung:



2. Aus Phenolen durch Schmelzen mit Kali:



3. Aus Ameisensauren Salzen für sich oder mit anderen Carbonsäuresalzen:



#### II. Wasserstoffentziehung durch Oxydationsmittel.

A. Synthese von Triamidotriphenylmethanen — Rosanilinprozess.

B. Die Synthesen durch Wasserstoffentziehung, eingetheilt nach den hierfür gebräuchlichen Oxydationsmitteln:

1. Freier Sauerstoff.

2. Bleioxyd.

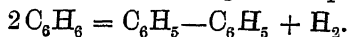
3. Bleisuperoxyd.
4. Mangansuperoxyd.
5. Chromsäure und chromsaure Salze.
6. Salpetersäure.
7. Schwefelsäure.
8. Kaliumpermanganat.
9. Ferricyankalium.
10. Quecksilbersalze.
11. Die Halogene: Chlor, Brom, Jod.
12. Chloride des Phosphors, Antimons und Zinns.
13. Aluminiumchlorid.
14. Eisenchlorid.
15. Schwefel.
16. Nitrosokörper.
17. Nitrokörper.

#### Synthesen durch Abspaltung von Wasserstoff.

In zahlreichen Fällen gelingt eine Verknüpfung zweier oder mehrerer Kohlenstoffkerne in der Weise, dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome abgespalten werden, und die dadurch verfügbar gewordenen Valenzen am Kohlenstoff die Bindung der Kerne untereinander vermitteln. Der Wasserstoff wird entweder unter dem Einflusse hoher Temperatur unmittelbar als solcher abgespalten oder durch Hülfe von Oxydationsmitteln entzogen.

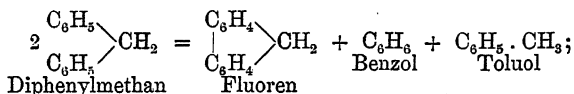
#### I. Unmittelbare Wasserstoffabspaltung.

1. Vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, seltener Gemische solcher mit fetten Kohlenwasserstoffen, oder aromatische Amine und Phenole sind befähigt, beim Erhitzen ihrer Dämpfe bis zur Rothgluth Wasserstoff abzugeben unter Verknüpfung zweier oder mehrerer Kohlenstoffkerne. Typisch für diese Art von Reaktionen ist die Bildung von Diphenyl aus Benzol:

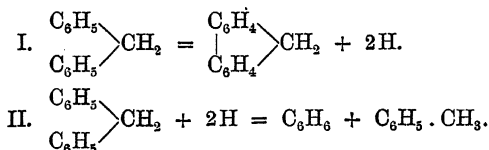


Die ersten systematischen Versuchsreihen auf dem Gebiete der in Rede stehenden „pyrogenen Synthesen“ rühren von BERTHELOT her (Bulletin 7, 293; Chimie organique fondée sur la synthèse, 1860).

Den Untersuchungen von GRÄBE verdanken wir die Auffindung der Gesetzmässigkeit, dass allgemein zwei Phenylreste, welche schon durch andere Elemente oder Atomgruppen in ein Molekül vereinigt sind, sich leichter unter Verlust von Wasserstoff mit einander verbinden, als es bei Körpern der Fall ist, welche nur einen Benzolkern enthalten. Vermuthlich wird dies dadurch befördert, dass der freiwerdende Wasserstoff sofort entfernt wird, indem er die ursprüngliche Substanz zerlegt. Dies Verhalten lässt sich daher in gewissem Sinne den Dissociationserscheinungen an die Seite stellen. So tritt z. B. bei der Bildung von Fluoren aus Diphenylmethan nur wenig freier Wasserstoff auf, sondern der thatsächliche Verlauf der Umsetzung entspricht der Gleichung:



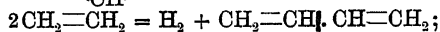
oder, wenn man die beiden stattfindenden Vorgänge getrennt veranschaulicht:



Die praktische Ausführung des Verfahrens geschieht in der Weise, dass die Dämpfe des Ausgangsmaterials aus einem geeigneten Siedegefässe in ein glühendes Rohr eintreten, dessen anderes Ende in einen Kühler mündet, welcher die Produkte verdichtet; das erhaltene Gemenge wird durch fraktionirte Krystallisation und Destillation, allenfalls noch unter Benutzung von Pikrinsäureverbindungen getrennt.

Norton, Noyes, B. 20, R 200. Aethylen, durch ein dunkelroth-glühendes Glasrohr geleitet, liefert neben Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$

und Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  Divinyl:

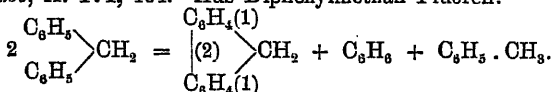


Acetylen  $\text{CH}=\text{CH}$  entsteht hierbei nicht.

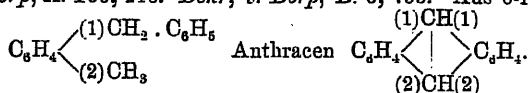
Lüddens, B. 8, 870. Schultz, \*B. 9, 547. Hübner, \*A. 209, 339. Darstellung von Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Benzol; Ausbeute 50%—60% des Benzols.

*Lacoste, Sorger*, \*A. 230, 5, geben eine genaue Beschreibung eines Apparates zur ununterbrochenen Umwandlung von Benzol in Diphenyl, welcher zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes vorzüglich geeignet ist.

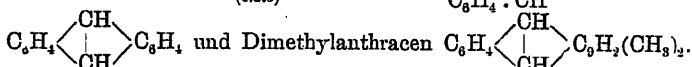
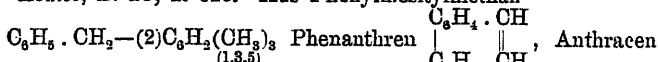
*Gräbe*, A. 174, 194. Aus Diphenylmethan Fluoren:



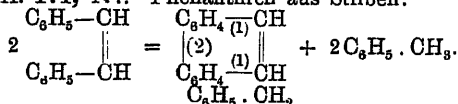
*v. Dorp*, A. 169, 216. *Behr*, *v. Dorp*, B. 6, 753. Aus o-Benzyltoluol



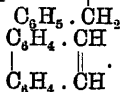
*Louise*, B. 18, R 620. Aus Phenylmesitylmethan



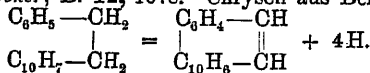
*Gräbe*, \*A. 174, 177. Phenanthren aus Stilben:



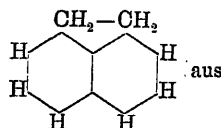
*Gräbe*, B. 7, 48. Dibenzyl liefert gleichfalls Phenanthren



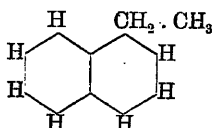
*Gräbe, Bungener*, B. 12, 1078. Chrysen aus Benzylnaphtylmethan:



*Berthelot, Bardy*, A. 166, 135. Acenaphten



$\alpha$ -Aethylnaphtalin

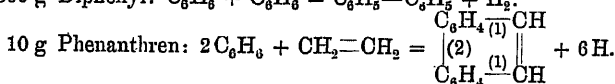


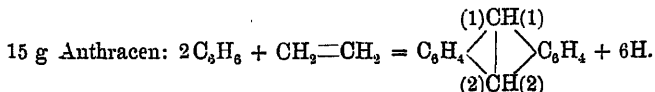
*Ferko*, \*B. 20, 660. Beim Durchleiten eines Gemisches aus Benzoldampf und Aethylen durch ein glühendes Rohr wurden aus 1,5 Lit.  $\text{C}_6\text{H}_6$  gewonnen:

80 g Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

17 g Styrol:  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$ .

800 g Diphenyl:  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$ .



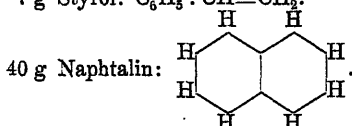


Die Dämpfe von Toluol (angewandt 1,5 Liter) lieferten, für sich durch ein glühendes Rohr geleitet:

150 g Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

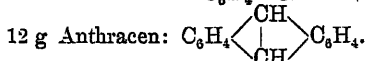
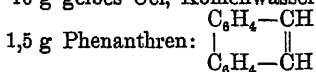
180 g Toluol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ .

7 g Styrol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ .



27 g Diphenyl:  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ .

10 g gelbes Oel, Kohlenwasserstoffe vom Siedep.  $270^\circ - 280^\circ$ .



Ein Gemisch von Aethylen und Toluol (1,25 Liter) ergab:

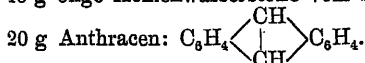
200 g Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

160 g Toluol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ .

10 g Styrol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ .

35 g Naphtalin:  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .

13 g ölige Kohlenwasserstoffe vom Siedep.  $270^\circ - 280^\circ$ .



Aus Naphtalin (350 g) für sich allein wurden erhalten:

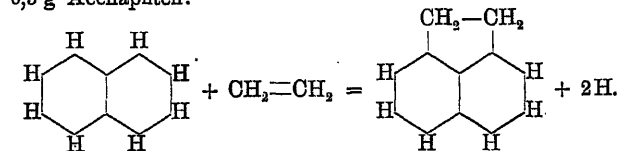
470 g Naphtalin:  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .

130 g Dinaphtyl:  $\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2$ . Haupt-  
sächlich entsteht das Dinaphtyl vom Schmelzp.  $187^\circ$ .

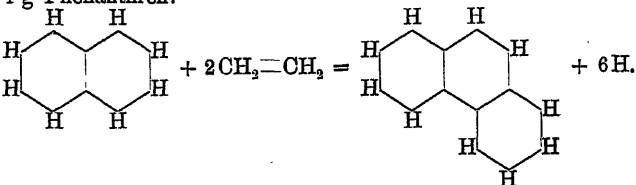
Ein Gemisch von Naphtalin (900 g) und Aethylen lieferte:

400 g Naphtalin:  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .

0,5 g Acenaphten:



1 g Phenanthren:



125 g Dinaphtyl:  $\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{C}_{10}\text{H}_7$ .

Aus 500 g Aethylbenzol wurden gewonnen:

75 g Benzol:  $C_6H_6$ .

5 g Toluol:  $C_6H_5 \cdot CH_3$ .

20 g Aethylbenzol:  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

10 g Styrol:  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$ .

11 g Naphtalin:  $C_{10}H_8$ .

3 g Diphenyl:  $C_6H_5-C_6H_5$ .

13 g Phenanthren:  $\begin{array}{c} | \\ C_6H_4-CH \\ || \end{array}$ .

2 g Anthracen:  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_4$ .

*Carnelley*, \*B. 13, 2423 R. Ein Gemisch von Benzol- und Toluol-dampf wird durch ein rothglühendes Rohr geleitet, und dies mit den unter  $120^\circ$  siedenden Antheilen des Destillates 10 Mal wiederholt; so werden 32 % des Gemisches condensirt, und das Reaktionsprodukt besteht aus:

Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  34 %.

Phenyl-p-Tolyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  16 %.

o-p-Ditolyl  $\begin{array}{c} (1) \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ (2) \quad (1) \quad (3) \end{array}$  7 %.

Naphtalin  $C_{10}H_8$  wenig.

$\gamma$ -Methyldiphenylen  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$  erheblich.

$\delta$ -Methyldiphenylen  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$  wenig.

Phenanthren  $\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \\ || \end{array}$  wenig.

Anthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_4$  wenig.

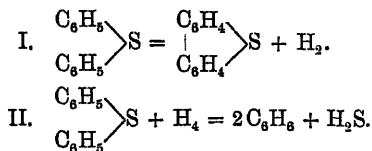
p-Diphenylbenzol  $(C_6H_5)_2 C_6H_4$  wenig.

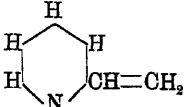
*Nahsen*, B. 17, 709. Aus Thiophen  $C_4H_4S$  Dithiänyl  $C_4H_3S-C_4H_3S$ ; Ausbeute gering, da bei heller Rothgluth das Thiophen grösstentheils in Kohle und Schwefelwasserstoff zerfällt, bei schwacher Gluth aber die Kondensation nur sehr unvollständig bleibt. Aus einem Gemisch von Benzol und Thiophen ein Gemisch von Diphenyl  $C_6H_5-C_6H_5$ , Phenylthiophen  $C_6H_5-C_4H_3S$  und Dithiänyl  $C_4H_3S-C_4H_3S$ .

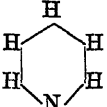
*Ernst*, B. 19, 3279. Benzylthiotolen  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_4H_2S \cdot CH_3$  liefert in der Glühhitze kein entsprechendes Anthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_4H_2S$ .

(In der betreffenden Veröffentlichung steht Benzylthiophen statt Benzylthiotolen; der Versuch ist aber nach einer Privatmittheilung von *V. Meyer* richtig mit Thiotolen angestellt worden, und es handelt sich nur um ein Versehen beim Niederschreiben.)

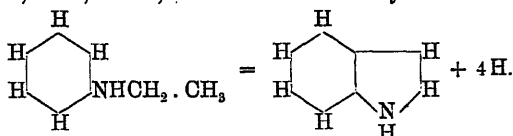
(*Stenhouse*, A. 156, 332.) *Gräbe*, A. 174, 181. Diphenylsulfid aus Phenylsulfid:



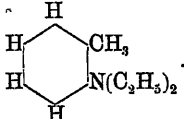
*Ladenburg*, B. 20, 1643.  $\alpha$ -Vinylpyridin  aus

Pyridin  und Aethylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; Ausbeute gering.

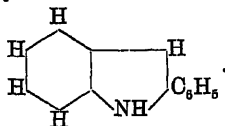
*Baeyer*, *Caro*, B. 10, 692. 1262. Aus Aethylanilin Indol:



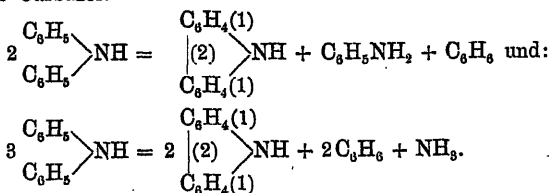
Auch andere alkylirte und dialkylirte Aniline und o-Toluidine liefern

Indol, am ausgiebigsten das Diäthyl-o-toluidin .

*Etard*, B. 15, 2917 R. *Pictet*, \*B. 19, 1063. Benzyliden-o-toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NCH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , dampfförmig durch ein schwach rothglühendes Rohr geleitet, liefert 30% seines Gewichtes an  $\alpha$ -Phenylindol:



*Gräbe*, A. 167, 125; \*174, 180. Aus Diphenylamindampf in der Glühhitze Carbazol:



Grübe, \*A. 174, 181. Aus Methyldiphenylamin  $(C_6H_5)_2NCH_3$  kein Methylcarbazol  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle NCH_3$ , sondern als wesentliche Produkte:

Wasserstoff  $H_2$ .

Stickstoff  $N_2$ .

Methan  $CH_4$ .

Benzol  $C_6H_6$ .

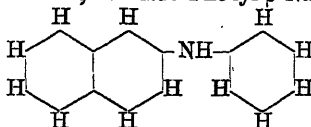
Anilin  $C_6H_5NH_2$ .

Phenylcyanid:  $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \rangle NCH_3 = C_6H_5 \cdot CN + C_6H_6 + H_2$ .

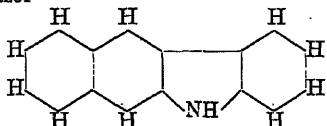
Diphenylamin  $(C_6H_5)_2NH$ .

Carbazol  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle NH$ .

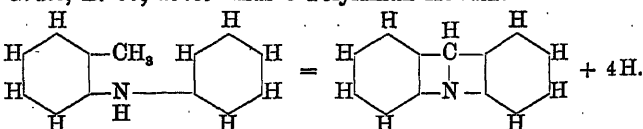
Grübe, Knecht, A. 202, 1. Aus Phenyl- $\beta$ -Naphtylamin



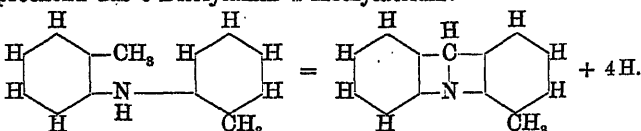
Phenyl-naphthylcarbazol



Grübe, B. 17, 1870. Aus o-Tolylanilin Acridin:

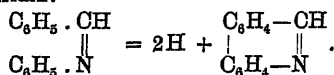


Entsprechend aus o-Ditolyldiamin  $\alpha$ -Methylacridin:



p-Ditolyldiamin condensirt sich nicht.

Pictet, Ankersmit, B. 22, 3840. Aus Benzylidenanilin bei heller Rothgluth Phenanthridin:

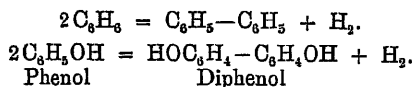


Zimmermann, Müller, B. 18, 1965. Aus Chinolin  $C_9H_7N$  in geringer Ausbeute Dichinolin  $C_{18}H_{12}N_2$ .

2. Bekanntlich entwickeln viele Phenole beim Schmelzen mit Alkalien Wasserstoff; hierbei entstehen mehrwerthige



Phenole, indem an die Stelle des abgespaltenen Wasserstoffs die Gruppe —OK oder —ONa bezw. —OH tritt; doch kann die Reaktion auch theilweise so verlaufen, dass nicht eine solche Gruppe den Platz des verdrängten Wasserstoffs einnimmt, sondern direkte Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome erfolgt, ganz entsprechend, wie sich aus Benzol Diphenyl bildet:

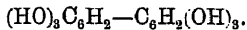


*Barth, Schreder*, \*B. 11, 1332; A. 156, 93. Beim Schmelzen von Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  mit Aetzkali entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diphenol

$\text{HOC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  
das erstere in überwiegender Menge.

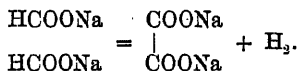
*Barth, Schreder*, B. 12, 503. Diresorcin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  bildet sich in geringer Menge, wenn Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  mit Aetznatron geschmolzen wird. (1.3)

*Barth, Schreder*, B. 16, 1231 R; \*B. 18, R 23. In der Natronschmelze bildet sich aus Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  neben Oxyhydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  Dihydrochinon  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  und  $\delta$ -Hexaoxydiphenyl (1.3.4)

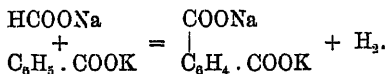


*Barth, Schreder*, B. 15, 2622 R. Unter denselben Bedingungen aus Orcin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$  ein Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , wahrscheinlich Tetraoxydiphenylmethan  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  neben Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  und Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . (1.3.5) (1.2)

3. Ameisensaure Salze können beim Erhitzen unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt unter Wasserstoffentwicklung in Oxalate übergehen:



Bis jetzt ist eine Verallgemeinerung dieser Reaktion erst in einem Falle gelungen; ein Gemisch von Formiat und Benzoat liefert beim Schmelzen benzoldicarbonsaures Salz:



*Erlenmeyer, Gütschow (V. Meyer)*, A. 156, 272. *Merz, Weith*, \*B. 15, 1508. Aus Natriumformiat bildet sich bei möglichstem Ausschluss der Luft und raschem Erhitzen bis über 400° 70 und mehr Prozent Dinatriumoxalat; der Rest ist Carbonat; ähnlich verhält sich Kaliumformiat, während die Formiate von Calcium, Baryum und Magnesium nur Carbonate liefern.

v. Richter, B. 6, 876. Durch Schmelzung eines Gemisches von Natriumformiat  $\text{HCOONa}$  und Kaliumbenzoat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOK}$  erhält man 10% — 15% der angewandten Benzoesäure an einem Gemisch von Isophthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  und Terephthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ . Die genannten

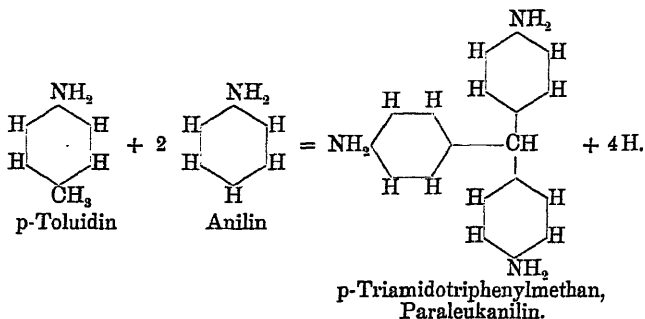
Dicarbonsäuren bilden sich auch, wenn Natriumbenzoat für sich allein bis zur Verkohlung erhitzt wird: *J. Wislicenus, V. Meyer, B. 6, 1895.*

## II. Wasserstoffabspaltung durch Oxydationsmittel.

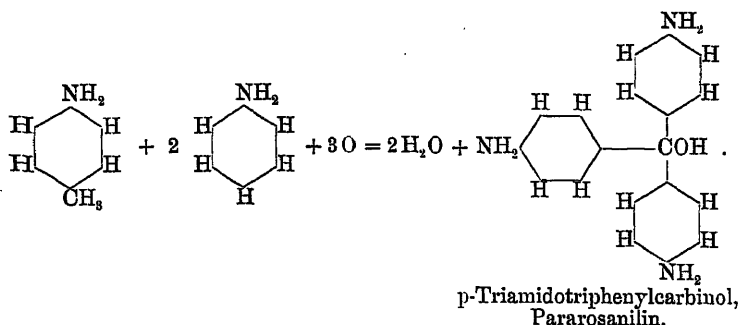
Es ist zu erwarten, dass die Verknüpfung zweier Kohlenstoffkerne unter Abspaltung von Wasserstoff im Allgemeinen leichter vor sich geht, wenn der Wasserstoff nicht als solcher austritt, sondern durch Oxydationsmittel in Form von Wasser weggeschafft wird. Im Folgenden wird die Anwendbarkeit der verschiedenen Oxydationsmittel in dieser Hinsicht dargelegt, vorher jedoch dem hierher gehörigen Rosanilinprozess seiner Wichtigkeit wegen ein eigenes Kapitel gewidmet.

#### A. Synthese von Triamidotriphenylmethanen (Leukanilinen), Rosanilinprozess.

Die Bildung des einfachsten Vertreters dieser Körperklasse, des p-Triamidotriphenylmethans, wird durch nachstehendes Schema veranschaulicht:

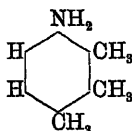
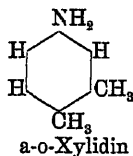
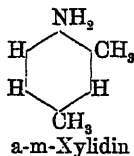
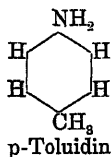


Freiwillig erfolgt indessen diese Kondensation nicht, sondern der Wasserstoff muss herausoxydiert werden, und unter der Einwirkung des hierzu erforderlichen Oxydationsmittels wird die Triphenylmethanverbindung fast vollständig in den entsprechenden tertiären Alkohol verwandelt, so dass sich die Reaktion folgendermassen formuliren lässt:

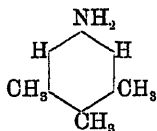


Die Grenzen der Rosanilinsynthese sind, soweit es sich um primäre Monamine der methylierten Homologen des Benzols handelt, durch Versuche vollständig festgestellt und fast durchweg auch theoretisch begründet; über den Einfluss anderer Substituenten dagegen liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor. Die ersterwähnten Amine lassen sich bezüglich der Rosanilinbildung in drei Klassen einteilen:

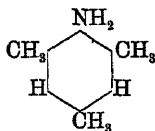
I. Basen, welche nicht für sich allein, wohl aber im Gemisch mit Aminen der Gruppe II der Oxydation unterworfen, Fuchsin (Anhydrid des salzsauren Salzes eines Rosanilins) liefern; dahin gehören:



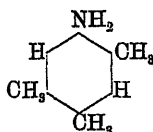
1-Amido-2.3.4-trimethylbenzol



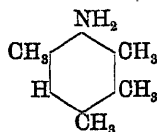
1-Amido-3.4.5-trimethylbenzol



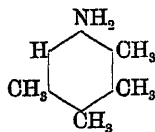
Mesidin



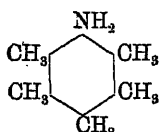
s-Pseudocumidin



1-Amido-2.3.4.6-tetramethylbenzol



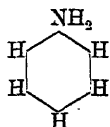
1-Amido-2.3.4.5-tetramethylbenzol



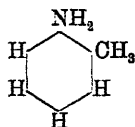
Amidopentamethylbenzol.

Bei all diesen Basen der Kategorie I liegt ein Methyl in Parastellung zum Amid; da nun für das einfachste Rosanilin, welches aus 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Anilin sich bildet, nachgewiesen ist, dass alle drei Amidogruppen in Parastellung zum Methankohlenstoffatom stehen und dies wohl ohne Zweifel für Rosaniline überhaupt gilt, so ist leicht erklärlich, warum die obigen Amine für sich allein keine Fuchsine liefern können, wohl aber zusammen mit Basen der Kategorie II. Ob und welche andere Stellen ausserdem durch Methyl besetzt sind, bleibt gleichgültig; alle paramethylirten Aniline geben, zu je 1 Mol. mit 2 Mol. Anilin oder anderen Basen der zweiten Gruppe zusammen oxydirt, Fuchsine.

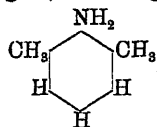
II. Basen, welche nicht für sich allein, wohl aber gemischt mit solchen der Gruppe I Fuchsine erzeugen; hierzu gehören:



Anilin



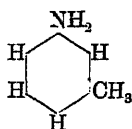
o-Toluidin



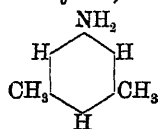
v-m-Xylidin

In diesen Aminen der zweiten Kategorie ist die Parastellung und die Metastellung durchweg unbesetzt. Für sich allein oxydirt kann das Anilin kein Fuchsin liefern, weil ein Methyl, welches die drei Benzolkerne zu einem Triphenylmethankern verknüpfen könnte, fehlt; die Methylgruppen der beiden andern Amine sind dazu nicht befähigt, weil im Rosanilin die drei Amidogruppen die Parastellung zum Methankohlenstoffatom des Triphenylmethans einnehmen müssen.

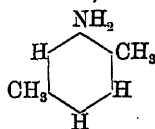
III. Basen, welche weder für sich allein noch zusammen mit Basen der Kategorie I oxydirt, Fuchsine liefern; solche sind:



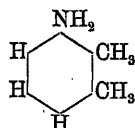
m-Toluidin



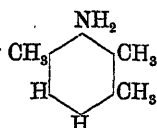
s-m-Xylidin



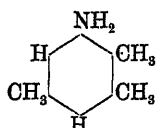
p-Xylidin



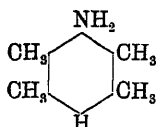
v-o-Xylidin



v-Pseudocumidin



a-Pseudocumidin



s-Tetramethylamidobenzol

Gemeinsam ist diesen Basen die Nichtbesetzung der Parastelle; dies erklärt ihre Unfähigkeit, für sich allein oxydirt, Fuch sine zu bilden; allein gerade dadurch erscheinen sie geeignet zur Fuchsinbildung im Gemisch mit Aminen der Gruppe I, da sie ja in diesem Punkte mit den Basen der Gruppe II übereinstimmen; der Unterschied diesen gegenüber liegt in der Besetzung einer oder beider Metastellungen; Methylgruppen an diesem Platze machen also ein Amin unbrauchbar zur Rosanilinsynthese, eine Thatsache, welche theoretisch nicht vorherzusehen war. In Metastellung zum Amid befindliche Methylgruppen sind orthoständig zu den an der Kondensation beteiligten, in Parastellung zum Amid lagernden Wasserstoffatome und verhindern die Abspaltung derselben.

Obigen Darlegungen zu Folge stellt sich die Anzahl der isomeren und homologen Rosaniline auf 52; denn wenn auch noch keine Versuche darüber vorliegen, ob ein Gemisch von 1 Mol. einer Base der Gruppe III mit 1 Mol. einer solchen der Gruppe II und 1 Mol. einer aus der Gruppe I zur Rosanilinbildung unter Betheiligung des Amins der Gruppe III befähigt ist, so würde doch in diesem Falle die Gesamtzahl der isomeren und homologen Rosaniline nicht erhöht, sondern nur die Anzahl der Bildungsweisen, da Rosaniline, welche in zwei Benzolkernen metamethylirt sind; nicht existenzfähig zu sein scheinen und somit Rosanilinbildung unter den erwähnten Umständen nur eintreten könnte bei Verwendung eines in Metastellung nicht methylylirten Amins der Kategorie I.

Eine ganze Reihe von Oxydationsmitteln führt in einem geeigneten Gemische von Aminen die Rosanilinbildung herbei;

im Kleinen ist die Erwärmung mit gepulvertem Quecksilberchlorid zu empfehlen; weniger zweckmässig erscheint in diesem Falle die Anwendung von Zinnchlorid oder Quecksilbernitrat. Technische Verwendung haben Quecksilbernitrat, Arsensäure und Nitrobenzol gefunden, und zur Zeit wird zur Oxydation überwiegend das Letztere benützt. In den Kondensationsprozess selbst tritt das Nitrobenzol nicht ein, da es nicht zu Anilin, sondern zu andern Substanzen reducirt wird. Es spielt lediglich die Rolle des Oxydationsmittels, bedarf aber hierzu eines Körpers, der als Sauerstoffüberträger dient; als solcher wird meist Eisen bezw. Eisenchlorid verwendet, während ein Zusatz von Chlorzink die Wasserbildung und dadurch mittelbar die Oxydation begünstigt. Die Rosanilinsynthese entspricht keineswegs den Anforderungen einer guten Darstellungsmethode; denn die Ausbeute ist auch bei der Gewinnung im Grossen sehr schlecht; selten werden mehr als 33 % vom angewandten Basengemische an krystallisirtem Fuchsin erhalten. Als ständige Nebenprodukte treten auf:

Chrysanilin  $C_{20}H_{17}N_3$  und Homologe, violette, graue und blauschwarze Farbstoffe und reichliche, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliche Rückstände.

In den Amidogruppen methyilirte Rosaniline kommen als Methylviolett in den Handel; es erscheint fraglich, ob bei der Darstellung desselben Prozesse vor sich gehen, welche der Rosanilinsynthese analog sind. Soweit unsere jetzigen Kenntnisse erschen lassen, handelt es sich hierbei um eine Kondensation unter Wasserabspaltung zwischen methyilirten Anilinen und durch theilweise Oxydation solcher Amine gebildeter Ameisensäure. (E. und O. FISCHER, A. 194, 274. HOFMANN, B. 6, 352. BRUNNER, BRANDENBURG, B. 10, 1854. O. FISCHER, KÖRNER, B. 16, 2908; 17, 98.)

Die Synthese des Rosanilins wurde im Grossen ausgeführt lange bevor man die Struktur desselben erschlossen und Einblick in den Verlauf der Reaktion gewonnen hatte. Das Auftreten von Fuchsin wurde zuerst beobachtet von NATHANSON im Jahre 1856 beim Erhitzen von Anilin mit Aethylenchlorid und zwei Jahre darauf von A. W. HOFMANN bei der Umsetzung von Anilin mit Tetrachloräthylen. 1859 entdeckte

VERGUIN die synthetische Darstellung des Rosanilins durch Oxydation von Anilinöl mit Zinnchlorid; im selben Jahre schlug GERBER-KELLER Quecksilberniträt als Oxydationsmittel vor und im folgenden Jahre wurde als Ersatz dafür von MEDLOCK und von NICHOLSON die Arsensäure eingeführt. An die Angaben von LAURENT und CASTELHAZ (1861) über die Verwendung von Nitrobenzol an Stelle der Arsensäure schliesst sich die Vervollkommenung dieses Verfahrens durch COUPIER (1869).

*Verguin, J.* 1860, 720. Zinnchlorid  $\text{SnCl}_4$  als Oxydationsmittel für Anilinöl behufs Fuchsin darstellung.

*Gerber-Keller, J.* 1860, 720, schlägt zu dem gleichen Zwecke Quecksilberniträt ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) vor.

*Renard, Franc, J.* 1860, 720, bringen ausser den bereits erwähnten Salzen noch Quecksilberchlorid  $\text{HgCl}_2$  und andere in Anwendung.

*Medlock, Girard, de Laire, J.* 1860, 721, berichten über das Arsensäureverfahren.

*Depouilly, Lauth, J.* 1860, 721, gewinnen Fuchsin aus einem Gemisch von Anilinöl und Anilinniträt.

*Coupiér, J.* 1869, 1162. Kurze Angaben über das Nitrobenzolverfahren.

*Brüning, B.* 6, 25, theilt mit, dass mit Erfolg das Arsensäureverfahren im Grossbetrieb ersetzt werde durch das Nitrobenzolverfahren.

*Lange, B.* 18, 1918. Nachweis, dass bei der Fuchsin darstellung das Nitrobenzol lediglich als Oxydationsmittel dient, wobei es unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergeht; Chlornitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Cl}$  verhält sich ebenso und liefert ein chlorfreies Fuchsin; wird zur Fuchsin schmelze ein Gemisch von p-Toluidin und Nitrobenzol verwendet, so entsteht gar kein Fuchsin, weil eben aus Nitrobenzol kein Anilin sich bildet. Nitrokörper mit Seitenketten spalten ihre Methylgruppen ab und liefern dadurch den für die Bildung des Triphenylmethankernes nöthigen Kohlenstoff; so bildet reines Anilin mit p-Nitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ ,  
(1) (4)

o-Nitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ , p-Nitrotoluolsulfonsäure  
(1) (2)

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ ,  
(1) (4) (2)

Dinitro-m-xylo  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ , Trinitromesitylen  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$   
(1,3,5) (2,4,6)

verschmolzen reichliche Mengen reinen Fuchsin.

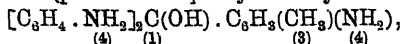
*Caro, Wanklyn, J.* pr. 100, 49. Feststellung des Zusammenhanges zwischen Rosanilin und Rosolsäure.

*E. und O. Fischer, \*A.* 194, 274. Aufklärung der Struktur des Rosanilins und Pararosanilins.

*Monnet, Reverdin, Nölting, B.* 12, 445. Nachweis, dass m-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  unbrauchbar ist für die Fuchsin synthese.  
(1) (3)

*E. und O. Fischer, B.* 18, 2206. Experimenteller Beweis, dass aus einem Gemisch von p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  mit Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$   
(1) (4)

Pararosanilin  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$  entsteht, aus einem Gemisch von p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  mit o-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  und Anilin gewöhnliches Rosanilin (p-Triamidodiphenyl-m-Tolylcarbinol)



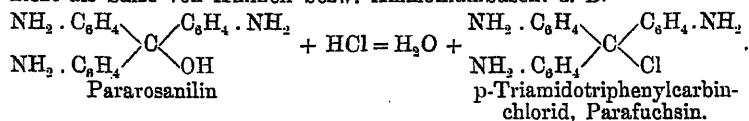
dass dagegen o-Toluidin mit Anilin kein Rosanilin erzeugt.

*Rosenstiehl, Gerber*, B. 15, 2367 R. Eintheilung der primären aromatischen Monamine bezüglich des Fuchsinprozesses in die oben besprochenen drei Klassen.

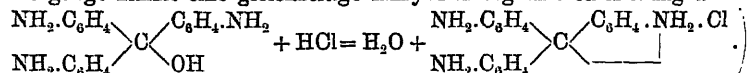
*Nölting*, \*B. 22, 2573. Erschöpfende Durchführung dieser Eintheilung unter Beibringung der gesamten experimentellen Belege.

*Kehrmann*, B. 23, 186, spricht die Ansicht aus, dass die Amine der Klasse III deshalb nicht reaktionsfähig seien, weil ein in Metastellung zum Amid befindliches Methyl zu dem für die Rosanilinsynthese in Betracht kommenden Wasserstoffatome orthoständig sei und dessen Austausch verhindere, eine Erscheinung, welche sich auch anderwärts zeige.

(*V. v. Richter*, B. 21, 2478, bringt Gründe für die schon von *Kolbe* vertretene Auffassung der Rosanilinfarbstoffe als Carbinverbindungen, nicht als Salze von Aminen bezw. Ammoniumbasen: z. B.

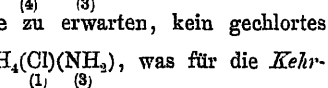


Die bisher allgemein angenommene *Fischer'sche* Auffassung dieses Vorgangs nimmt eine gleichzeitige Anhydrisierung und Salzbildung an:



*Heumann, Heidelberg*, \*B. 19, 1990. Wenn ein Gemenge von 21 g p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ , 50 g o-Chloranilin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NH}_2)$  und 106 g

75procentige Arsensäurelösung einige Stunden auf  $190^\circ$  erhitzt werden, so erhält man Dichlorpararosanilin



p-Chloranilin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NH}_2)$  liefert, wie zu erwarten, kein gechlortes Fuchsin; ebensowenig m-Chloranilin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NH}_2)$ , was für die *Kehrmann'sche* Ansicht spricht.

B. Die Synthesen durch Wasserstoffentziehung, eingetheilt nach den hierfür gebräuchlichen Oxydationsmitteln.

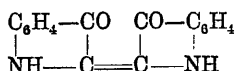
### 1. Freier Sauerstoff.

Der freie Sauerstoff, bei Zimmertemperatur unser schwächstes Oxydationsmittel, findet unter diesen Umständen nur sehr



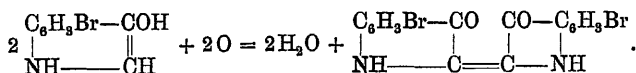
beschränkte Anwendung, etwas ausgedehntere dagegen bei höherer Temperatur, wobei seine Wirkung wesentlich kräftiger ist.

Baumann, Tiemann, B. 13, 415. Indoxyl  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—COH} \\ | \\ \text{NH—CH} \end{array}$  wird durch den Sauerstoff der Luft nur sehr unvollständig in Indigo

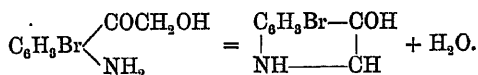
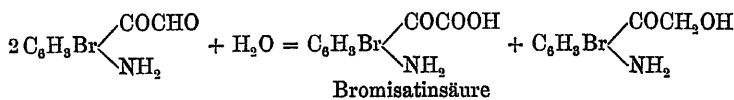
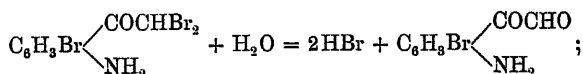


übergeführt, quantitativ dagegen durch kräftigere Oxydationsmittel.

Baeyer, Bloem, \*B. 17, 968. Bromindoxyl liefert beim Schütteln mit Luft Dibromindigo:

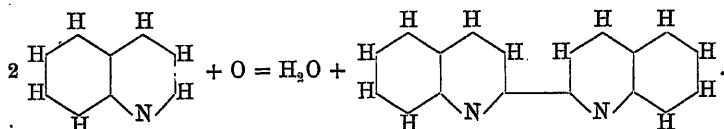


Ausgangsmaterial ist  $\omega$ -Dibrom-m-brom-o-Acetylamidoacetophenon; da die Acetylgruppe bei der Umsetzung nicht in Betracht kommt, lässt sich die Bildung des Bromindoxyls beim Kochen mit Natronlauge oder Sodalösung folgendermassen formulieren:



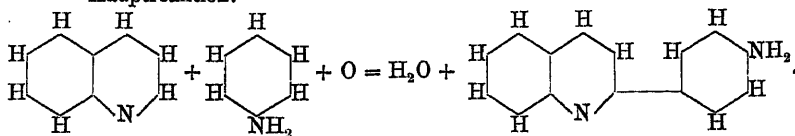
Ausbeute an Indigo: bei Anwendung von Aetznatron 3,2%, von Soda 10,8%.

Weidel, B. 16, 422; 19, R 756; \*20, R 326. Wenn über ein Gemisch von salzsaurem Chinolin und Chinolin bei 170°—200° in Gegenwart von platinirtem Asbest trockener Sauerstoff geleitet wird, so erhält man 8% der berechneten Menge an Py- $\alpha$ -Py-Dichinolyl:

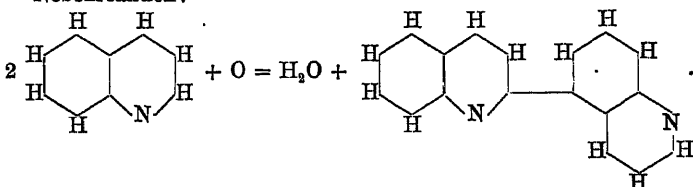


Analog aus einem Gemisch von salzsaurem Chinolin und Anilin als Hauptprodukt (25%—40% der theoretischen Ausbeute) p-Amido- $\alpha$ -Phenylchinolin, als Nebenprodukt Py- $\alpha$ -B<sub>4</sub>-Dichinolyl:

Hauptreaktion:

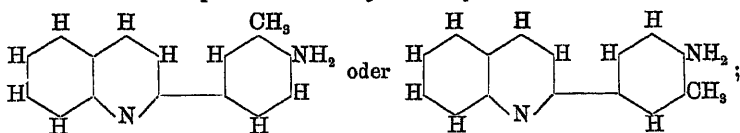


Nebenreaktion:



Weidel, Bamberger, \*B. 21, R 480. Auf gleiche Weise aus salzsaurem o-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$  und Chinolin bei  $180^\circ\text{--}190^\circ$

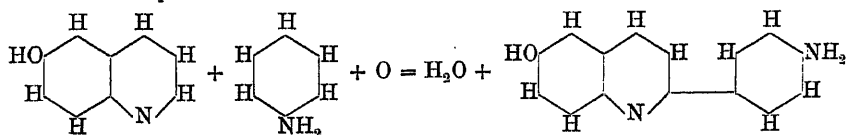
Pseudoflavanilin = p-Amido-m-Methyl- $\alpha$ -Phenylchinolin:



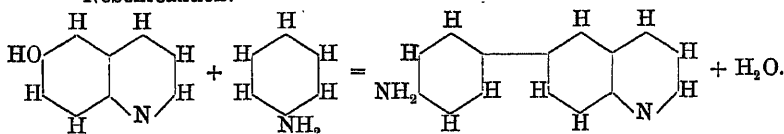
20% der theoretischen Ausbeute. m-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  reagiert ähnlich, p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$  aber nicht.

Weidel, v. Georgievics, \*B. 21, R 432. Analog aus p-Oxychinolin und Anilin bei  $220^\circ\text{--}235^\circ$  p-Amido- $\alpha$ -Phenyl-p-Oxychinolin und daneben p-Amido-p-Phenylchinolin:

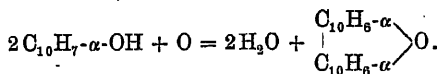
Hauptreaktion:



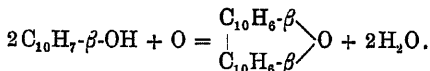
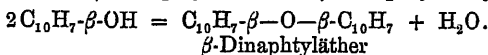
Nebenreaktion:



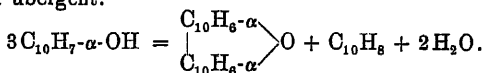
Merz, Weith, \*B. 14, 196.  $\alpha$ -Naphtol, 16 Stunden lang unter Luftzutritt im Sieden erhalten, liefert etwa 14%  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd:



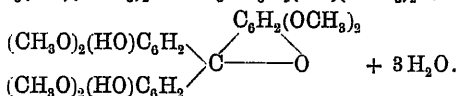
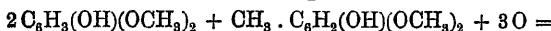
Unter den gleichen Umständen entstehen aus  $\beta$ -Naphtol 25% — 38% eines Gemisches aus  $\beta$ -Dinaphtyläther und  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd:



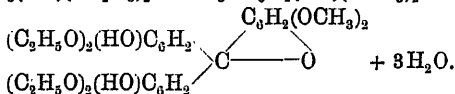
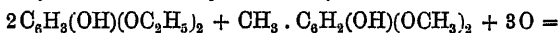
Beim  $\alpha$ -Naphtol ist die Neigung zur Verkettung der beiden Naphtalinkerne so gross, dass sie auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre erfolgt, und der zur Oxydation des abgespaltenen Wasserstoffs erforderliche Sauerstoff von einem Theile des  $\alpha$ -Naphtols selbst geliefert wird, welches in Naphtalin übergeht:



A. W. Hofmann, B. 12, 1377. Wenn ein Gemenge aus 2 Mol. Pyrogalloldimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther in Form der Natriumsalze bei Luftzutritt geschmolzen wird, so bildet sich Eupittonsäure = Hexamethoxylaurin; andere Oxydationsmittel an Stelle des Luftsauerstoffs liefern schlechte Ergebnisse.



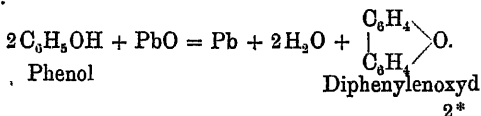
Ganz analog entsteht aus dem Diäthylpyrogalloläther und Methylpyrogalloldimethyläther Dimethoxyltetraäthoxylaurin:



## 2. Bleioxyd.

Die oxydirende Wirkung des Bleioxydes tritt ausschliesslich in hoher Temperatur ein; die Substanzen werden entweder mit Bleiglätte gemischt destillirt oder noch häufiger dampfförmig über nahe zum Glühen erhitzte Bleiglätte geleitet.

Grube, \*A. 174, 190; B. 7, 396. Bei Phenolen tritt unter gleichzeitiger Anhydrisirung (Aetherbildung) Verknüpfung zweier Kerne ein, wenn sie mit dem 2—3fachen Gewichte Bleioxyd gemischt und anfangs gelinde, dann stärker in einer Retorte erhitzt werden. Dem Destillat entzieht man die unveränderten Phenole durch Natronlauge, unterwirft den unlöslichen Antheil der fraktionirten Destillation und erzielt hierauf völlige Reinigung durch fraktionirte Krystallisation. Als Beispiel für die Reaktion:



*Gräbe*, \*A. 209, 132. Unter den oben angeführten Bedingungen oder durch Destillation der Phenole über erhitztes Bleioxyd erhält man folgende Ausbeuten an Kondensationsprodukten:

Aus		werden gewonnen:
Phenol $C_6H_4OH$	3 %—4 %	Diphenylenoxyd $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_4 \end{array}$ ,
$\alpha$ -Naphthol $C_{10}H_7-\alpha-OH$	7 %	$\alpha$ -Dinaphtylenoxyd $\begin{array}{c} C_{10}H_6-\alpha \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_{10}H_6-\alpha \end{array}$ ,
$\beta$ -Naphthol $C_{10}H_7-\beta-OH$	10 %	$\beta$ -Dinaphtylenoxyd $\begin{array}{c} C_{10}H_6-\beta \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_{10}H_6-\beta \end{array}$ ,
$\alpha$ -Naphthol + Phenol	16 %—18 %	Phenylen- $\alpha$ -Naphtylenoxyd $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_{10}H_6-\alpha \end{array}$ ,
$\beta$ -Naphthol + Phenol	0,05 %	Phenylen- $\beta$ -Naphtylenoxyd $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_{10}H_6-\beta \end{array}$ ;

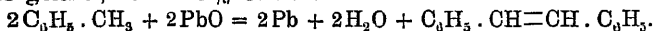
das Hauptprodukt ist  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd.

Das Verfahren ist nicht so unvorteilhaft, wie es scheint in Hinsicht auf die geringen Ausbeuten, da die Phenole grossentheils unzersetzt übergehen und wiedergewonnen werden.

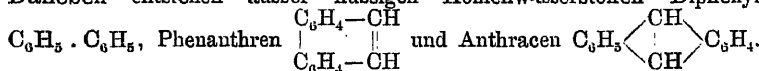
*Knecht*, *Unzeitig*, \*A. 209, 134; B. 13, 1724. Darstellung von  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd und von  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd.

*v. Arx*, \*A. 209, 141; B. 13, 1726. Darstellung von Phenylen- $\alpha$ -Naphtylenoxyd und von Phenylen- $\beta$ -Naphtylenoxyd.

*Lorenz*, \*B. 7, 1096. Toluoldampf, über schwach rothglühende Bleiglätte geleitet, liefert 16 % Stilben:



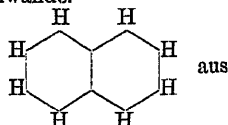
Daneben entstehen ausser flüssigen Kohlenwasserstoffen Diphenyl



*Forst*, A. 178, 380. Einwände gegen obiges Verfahren.

*Lorenz*, B. 8, 1455. Widerlegung dieser Einwände.

*Wreden*, *Znutowicz*, B. 9, 1606. Naphtalin

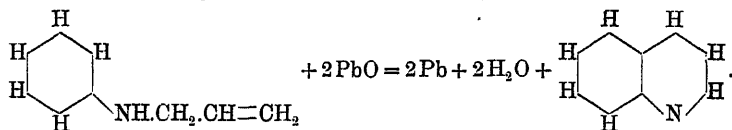


Isobutylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

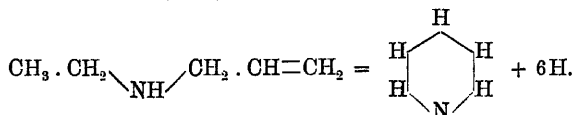
*Behr*, *v. Dorp*, B. 6, 753. Nachweis, dass in solchen Fällen, wo durch hohe Temperatur allein schon die Abspaltung von Wasserstoff eintritt, wie z. B. bei der Bildung von Anthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \end{array}$  aus

Benzyltoluol  $C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \end{array} C_6H_5$ , diese Kondensation erleichtert wird durch die Gegenwart des oxydirenden Bleioxydes.

*Königs*, B. 12, 453. Erzeugung von Chinolin durch Ueberleiten der Dämpfe von Allylanilin über heisses Bleioxyd:

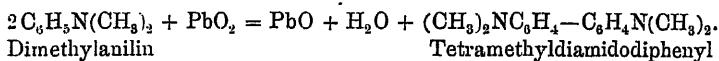


*Königs*, B. 12, 2343. Die analoge Reaktion — Bildung von Pyridin aus Aethylallylamin — gelingt nur höchst unvollkommen:

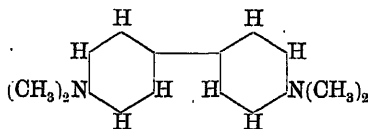


### 3. Bleisuperoxyd.

Dieses Oxydationsmittel hat bisher nur für eine einzige Kondensation Verwendung gefunden, nämlich für die Bildung von tertiärem Diamidodiphenyl aus Dimethylanilin; eine Lösung von Dimethylanilin in warmer concentrirter Schwefelsäure wird durch Eintragen von feingepulvertem Bleisuperoxyd oxydirt:



*Michler*, *Salathé*, B. 12, 1171. *Michler*, *Pattinson*, B. 14, 2163; 17, 115. Darstellung von Tetramethylbenzidin

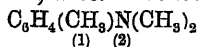


aus Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

### 4. Mangansuperoxyd.

Ausser zum gleichen Zwecke wie das Bleisuperoxyd wird der Braunstein noch in einigen wenigen Fällen gebraucht; seine oxydirende Wirkung wird stets in der Weise nutzbar gemacht, dass man die organische Substanz mit einem Gemisch von feingepulvertem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erwärmt.

*Michler*, *Sampaio*, B. 14, 2170. Aus Dimethyl-o-toluidin



mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Tetramethyldiamidoditolyl  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{---}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; Bromdimethyl-o-toluidin wird

unter denselben Umständen entbromt und liefert gleichfalls Tetramethyldiamidoditolyldichinon.

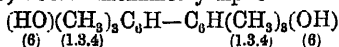
*Lossen*, A. 144, 77. Aus Naphtalin  $C_{10}H_8$  ein Dinaphtyl  $C_{10}H_7-C_{10}H_7$  (Smp.  $154^\circ$ ; Smp. des Dibromproduktes  $215^\circ$ ).

*Brunner*, \*B. 22, R 406. Aus Hydrotoluchinon  $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  in Eisessiglösung mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure (2) (1.4) Ditolyldichinon  $CH_3 \cdot C_6H_2O_2-C_6H_2O_2 \cdot CH_3$ .

### 5. Chromsäure und chromsaure Salze.

Die Verwendung dieser starken Oxydationsmittel für synthetische Zwecke ist sehr beschränkt.

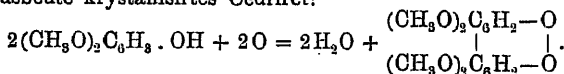
*Auwers*, B. 17, 2982. Hexamethyldiphenol



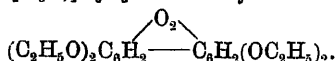
durch Oxydation einer Lösung von Pseudocumenol  $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$  in (1.3.4) (6)

Eisessig mit Kaliumbichromat; Ausbeute gut. Hexamethyldiphenol entsteht auch bei der Darstellung des Pseudocumenols aus schwefelsaurem Diazopseudocumenol zu etwa 2,5% des Ausgangsmaterials.

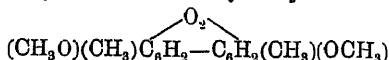
*A. W. Hofmann*, \*B. 11, 385. Eine Eisessiglösung von Pyrogalloldimethyläther gibt mit Kaliumbichromat unter Selbsterwärmung in sehr guter Ausbeute krystallisiertes Cediret:



*Hofmann*, \*B. 11, 801. In gleicher Weise gewinnt man aus Pyrogalloldiäthyläther  $(C_2H_5O)_2C_6H_3 \cdot OH$  Äthylcediret

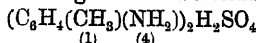


*Nietzki*, \*B. 11, 1279. Dimethoxyditolyldichinon



erhält man durch Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Hydrotoluchinon-dimethyläther  $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_3$  in 12 Thln. Eisessig, 8 Thln. Wasser (1.4) (2) und 3 Thln. Schwefelsäure mit 3 Thln. festem Kaliumbichromat.

*Perkin*, B. 13, 1874 R (*Barsilowsky*, A. 207, 102). Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem p-Toluidin



(1 Mol.) mit Kaliumbichromat (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur entstehen etwa 10% eines Gemisches von Tri-p-toluyldiamin  $(C_7H_6)_3H_3N_3$ ? und Tolytri-p-toluylentriamin  $(C_7H_6)_3H_2N_3(C_7H_7)$ ?

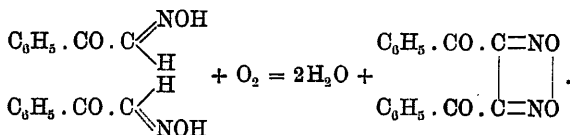
### 6. Salpetersäure.

Auch dieses Oxydationsmittel hat keine allgemeine Anwendung gefunden.

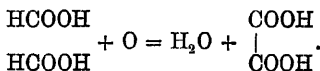
A. W. Hofmann, B. 11, 335. Aus Pyrogalloldimethyläther  
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$

mittels verdünnter Salpetersäure Cedriret  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}$   
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}$ ; zweck-  
 mässiger erweist sich Kaliumbichromat.

Hollemann, B. 21, 2837. Durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4  
 wird Nitrosoacetophenon bei Zimmerwärme zu Diphenyldinitrosacyl  
 oxydirt:

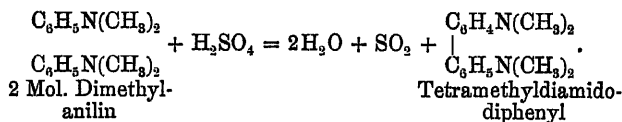


Ballo, B. 17, 9. Bei der Oxydation von Ameisensäure mit ver-  
 dünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure:

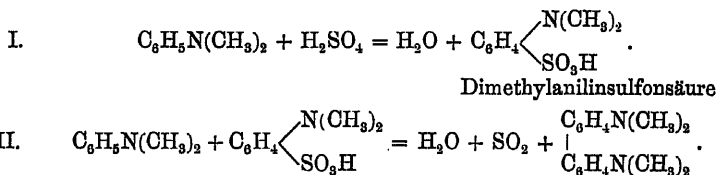


## 7. Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Wärme an orga-  
 nische Substanzen ziemlich leicht Sauerstoff ab unter Zerfall  
 in Wasser und Schwefeldioxyd; in einzelnen Fällen wird dies  
 Verhalten zur Wasserstoffentziehung benützt; z. B.:



Vielleicht verläuft die Reaktion in zwei Phasen:



Michler, Pattinson, B. 14, 2161. Darstellung von p-Tetramethyl-  
 diamidodiphenyl (Tetramethylbenzidin)  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  durch  
 Erhitzen von Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit Schwefelsäurehydrat auf  
 $180^\circ-240^\circ$ ; entsprechend wird aus Diäthylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  Tetra-  
 äthylbenzidin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erhalten und aus Dimethyl-  
 p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Tetramethyldiamidoditolyl.  
 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$

*Michler, Sampaio*, B. 14, 2167. Auf gleiche Weise aus Dimethyl-o-Toluidin  $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$  neben Dimethyl-o-Toluidinsulfonsäure

$C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2(SO_3H)$  ein o-Tetramethyldiamidoditoly  
 $(CH_3)_2NC_6H_3(CH_3)-(CH_3)_2NC_6H_3N(CH_3)_2$ .

Bromdimethyl-o-Toluidin  $BrC_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$  liefert nur eine sehr geringe Ausbeute an Dibromtetramethyl-o-Diamidoditoly

$(CH_3)_2NC_6H_2(Br)(CH_3)-(CH_3)_2(Br)C_6H_2N(CH_3)_2$ .

## 8. Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat dient nur ausnahmsweise zur Entziehung von Wasserstoff.

*Goldstein*, B. 7, 734. Bei vorsichtiger Oxydation von o-Nitrophenol  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  mit Kaliumpermanganatlösung entsteht Dinitrodiphenol

$NO_2 \cdot C_6H_3(OH)-(OH)C_6H_3NO_2$ .

*Dianin*, J. 1888, 875. Analog entsteht aus Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  p-Diphenol  $HO \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot OH$ .

## 9. Ferricyankalium.

Wie das Kaliumpermanganat scheint auch das Ferricyankalium keinerlei Vortheile zu bieten.

*A. W. Hofmann*, B. 11, 385. Pyrogalloldimethyläther

$(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot OH$

wird durch Ferricyankalium in Cediret  $(CH_3O)_2C_6H_2-O$  übergeführt.  
 $(CH_3O)_2C_6H_2-O$

*Barsilowsky*, \*A. 207, 102. Darstellung von Tri-p-Toluylentriamin  $(C_7H_7)_3N_3H_3$  aus p-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

## 10. Quecksilbersalze.

Mercuronitrat, Mercurinitrat und Quecksilberchlorid haben technische Verwendung bei der Synthese von Rosanilin gefunden. Siehe hierüber S. 15.

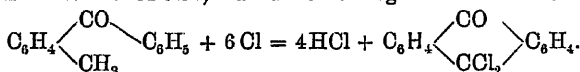
## 11. Die Halogene Chlor, Brom, Jod.

Die Wirksamkeit der Halogene beschränkt sich auf einzelne Fälle, wie aus den folgenden Angaben zu ersehen ist.

*Thörner, Zincke*, B. 10, 1479. Chlorgas entzieht heissem o-Tolylphenylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  Wasserstoff unter Schliessung des

Anthracenkernes; man erhält aber nicht den Körper  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_4$ ,

sondern Anthrachinonchlorid, da das Chlor sogleich substituierend wirkt:

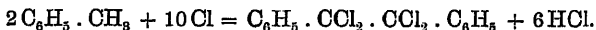




*Hofmann*, B. 11, 335. Pyrogalloldimethyläther  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$

wird durch Chlor in Cedriret  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{—}\overset{\text{O}_2}{\text{C}_6\text{H}_2}\text{—}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$  verwandelt.

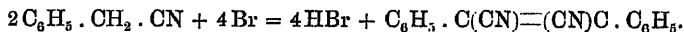
*Liebermann, Homeyer*, B. 12, 1972. *Gattermann*, B. 17, 2601. Beim Chloriren von Toluol in der Siedhitze bildet sich unter nicht genau bekannten Umständen Tolantetrachlorid:



Vielleicht entspricht der Vorgang nachstehendem Schema:

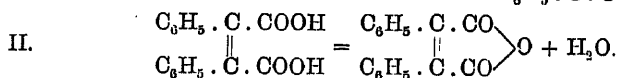
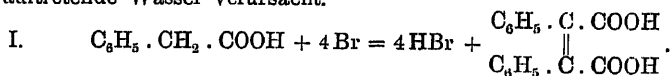


*Reimer*, B. 13, 742. \*14, 1797. Wenn Brom bei  $160^\circ\text{—}180^\circ$  auf Benzylcyanid einwirkt, so wird Wasserstoff in Form von Bromwasserstoff abgespalten und man erhält 25%—30% des angewandten Benzylcyanids an Dicyanstilben:



Wird die Temperatur anfänglich auf  $120^\circ\text{—}130^\circ$  gehalten, so entsteht neben Phenylbromacetimidbromid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{Br}$  (15% des Benzylcyanids) Phenylbromacetonnitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CN}$ , welches beim Erhitzen auf  $160^\circ\text{—}170^\circ$  unter Bromwasserstoffentwicklung Dicyanstilben  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  liefert; doch ist es praktisch unvortheilhaft, den Prozess in diese beiden Phasen getrennt verlaufen zu lassen.

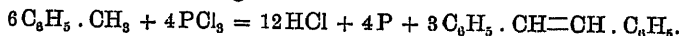
*Reimer*, B. 13, 747. Analog bildet sich aus Phenylelessigsäure Diphenylmaleinsäureanhydrid; die Ausbeute beträgt aber nur 5%, hauptsächlich in Folge der Nebenreaktionen, welche das in der Reaktionsmasse auftretende Wasser verursacht.



## 12. Chloride des Phosphors, Antimons und Zinns.

In hoher Temperatur ist die Wirkung dieser Chloride ähnlich der des freien Chlors bei mässiger Hitze; die Verwendbarkeit ist spärlich:

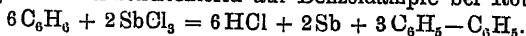
*Michaelis, Lange*, B. 8, 502. Ein Gemisch der Dämpfe von Toluol und Phosphortrichlorid, durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert unter andern beträchtliche Mengen von Stilben:



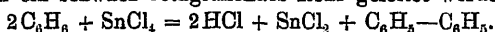
*Michler, Walder*, B. 14, 2175. Bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bei  $100^\circ$  entsteht als Hauptprodukt Tetramethyldiamidodiphenylmethan



*Smith*, B. 10, 1602. Diphenyl erhält man in guter Ausbeute durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Benzoldämpfe bei Rothgluth:



*Aronheim*, B. 9, 1898. *Smith*, B. 12, 722. Sehr gut geht die Diphenylsynthese vor sich, wenn die Dämpfe von Benzol und Zinntetrachlorid durch ein schwach rothglühendes Rohr geleitet werden:



Der Apparat verstopft sich aber leicht durch sublimirendes Zinnchlorür.

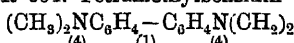
### 13. Aluminiumchlorid.

Die Einwirkung dieses Chlorides ist darauf zurückzuführen, dass es Salzsäure in der Weise zu bilden vermag, dass der Wasserstoff der organischen Substanz, das Chlor dem Aluminiumchlorid entnommen wird und der Rest des Chlorides den abgespaltenen Wasserstoff ersetzt. In höherer Temperatur erleiden diese organischen Aluminiumverbindungen verwickelte Zersetzungen. Von Wichtigkeit sind diese Reaktionen des Aluminiumchlorides vorerst nicht.

*Merz*, *Weith*, B. 14, 187—202. Ausführliche Angaben über die Einwirkung des Aluminiumchlorides (und Chlorzinkes) auf Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphтол. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dass sich beim Erhitzen von Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  mit Chloraluminium in nennens-

werther Menge Methylen-o-Diphenylenoxyd  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{O}$  bildet.

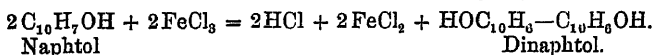
*Girard*, B. 22, R 664. Tetramethylbenzidin



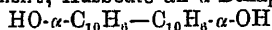
entsteht, wenn Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bei Luftzutritt mit Aluminiumchlorid erhitzt wird, nicht aber bei Ausschluss des Luftsauerstoffes.

### 14. Eisenchlorid.

Wenn es sich darum handelt, Phenolen Wasserstoff zu entziehen und dadurch zwei aromatische Kerne mit einander zu verknüpfen, so ist Eisenchlorid ein sehr zweckmässiges Oxydationsmittel; es kann in wässriger und in ätherischer Lösung verwendet werden; die Gewinnung der Kondensationsprodukte bietet keine Schwierigkeiten, da sie meist gut krystallisirbar und viel schwerer löslich sind als das Ausgangsmaterial.

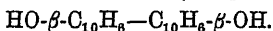


*Dianin*, \*B. 6, 1252. Zu einer kochend gesättigten, kalt gewordenen wässrigen Lösung von  $\alpha$ -Naphтол  $\text{C}_{10}\text{H}_7\alpha\text{-OH}$  gibt man so lange eine kalte, wässrige Lösung von Eisenchlorid zu, bis der entstandene Niederschlag hell violettroth erscheint. Dann wird filtrirt, der Rückstand zunächst mit Wasser, hierauf 2—3 Mal mit Benzol ausgekocht und endlich aus Alkohol umkrystallisirt; Ausbeute an  $\alpha$ -Dinaphтол



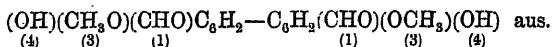
fast quantitativ.

In gleicher Weise erhält man aus  $\beta$ -Naphthol  $\beta$ -Dinaphtol

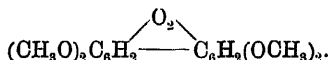


*Merz, Weith, B. 14, 2345 Anm. Walder, \*B. 15, 2166.* Die Gewinnung des  $\beta$ -Dinaphtols nach Dianin's Verfahren ist der grossen Wassermenge wegen umständlich; man arbeitet deswegen bequemer mit ätherischer Lösung, wie folgt: 100 g  $\beta$ -Naphthol werden in kaltem Aether gelöst, allmählich 160 g wasserfreies Eisenchlorid zugesetzt, wobei jeweils in Folge der Reaktion Aufkochen stattfindet, und schliesslich das Gemisch mehrere Tage am Rückflusskühler erwärmt. Hierauf wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt, mit Schlammkreide zu einem Brei angerührt und mehrfach mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus diesen Laugen wird nach dem Erkalten das  $\beta$ -Dinaphtol durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet, mit Ligroin ausgekocht zur Entfernung von anhaftendem  $\beta$ -Naphthol und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält 60 % der berechneten Menge an reinem  $\beta$ -Dinaphtol.

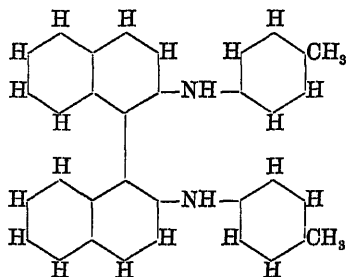
*Tiemann, B. 18, 3493.* Vanillin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ , in wässriger Lösung mit Eisenchlorid erwärmt, scheidet sofort weisse Nadeln von Divanillin (Dehydrodivanillin)



*A. W. Hofmann, \*B. 11, 336.* Aus Pyrogallodimethyläther erhält man durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem Eisenchlorid 98 % der theoretischen Ausbeute an Cediret



*Witt, B. 21, 726.* Aus p-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin in Eisessiglösung erhält man mit Eisenchlorid 40 % Di-p-Tolyl- $\beta$ -Diamidodinaphtyl

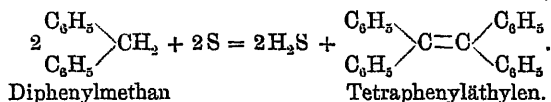


bessere Dienste als Oxydationsmittel leistet Nitrosodimethylanilin.

## 15. Schwefel.

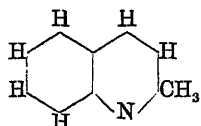
Aus den letzten Jahren liegen einige Beobachtungen vor, welche zeigen, dass Erwärmung mit Schwefel manchmal ein geeignetes Mittel ist, Wasserstoff wegzunehmen unter Ver-

knüpfung zweier Kohlenstoffkerne. Häufig wird die Reaktion dadurch verwickelt, dass der Schwefel nebenbei substituierend wirkt; durchgreifende Untersuchungen solcher Fälle stehen noch aus. Als Beispiel für eine einfache Wasserstoffabspaltung möge folgende Gleichung dienen:



*Ziegler*, \*B. 21, 780. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Diphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$  und Schwefel erhält man 75% der berechneten Menge an Tetraphenyläthylen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*v. Miller*, B. 21, 1828. Aus Chinaldin



ent-

steht beim Erhitzen mit Schwefel unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung neben vielen andern Körpern ein Dichinaldyl  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$  unbekannter Struktur.

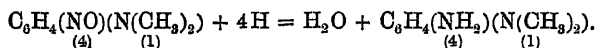
*Dahl u. Co.*, \*B. 22, P 372. 19, P 639. 21, P 877. *Jacobson*, B. 22, 330. *Gattermann*, B. 22, 424. *Anschütz, Schultz*, B. 22, 580. *Green*, B. 22, 969. B. 22, R 569. *Gattermann, Pfitzinger*, \*B. 22, 1064. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ ; (3) (4)

Bildung von Thio-p-Toluidin, Dehydrothio-p-Toluidin, Primulin u. s. w.

*Anschütz, Schultz*, B. 22, 582. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf m-Xylidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$ , p-Xylidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$  und Pseudocumidin  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3(\text{NH}_2)$ . (1.3) (4) (1.4) (3) (1.3.4) (6)

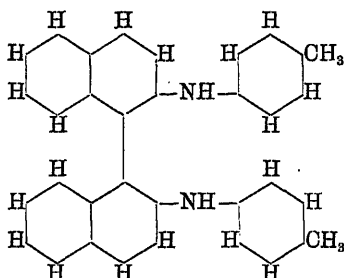
## 16. Nitrosokörper.

Bis jetzt ist nur ein hierher gehöriges Beispiel bekannt, wonach Nitrosodimethylanilin oxydirend wirkt, indem es unter Abgabe von einem Sauerstoffatom und Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Dimethyl-p-phenylendiamin übergeht:



*Witt*, B. 21, 726. p-Tolyl-β-naphtylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  (1) (4) (β)

wird bei 100° durch salzsaures Nitrosodimethylanilin in chlorzinkhaltiger Eisessiglösung zu Di-p-Tolyldiamidodinaphtyl

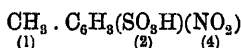


oxydirt; die Ausbeute beträgt 80%—90%.

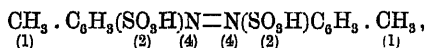
### 17. Nitrokörper.

Die technische Verwendung des Nitrobenzols  $C_6H_5NO_2$  als Oxydationsmittel beim Fuchsinprozess ist bereits besprochen (S. 15); zu gleichem Zwecke wird es in grossem Umfange gebraucht bei einer unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff und Wasser erfolgenden Reaktion, der SKRAUP'schen Chinolinsynthese, welche später behandelt wird. Von Interesse erscheint die Fähigkeit der Nitrogruppe, auch intramolekular Oxydation zu bewirken unter Verkettung zweier Kohlenstoffkerne durch Wasserstoffentziehung.

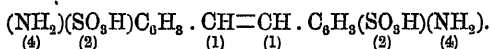
Bender, Schultz, B. 19, 3235. Unter bestimmten Umständen erhält man bei der Reduktion von p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure



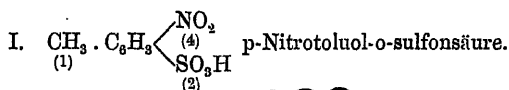
als Hauptprodukt nicht p-Azotoluoldisulfonsäure

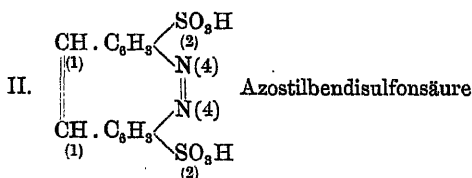


sondern Di-p-Diamidostilbendi-o-disulfonsäure

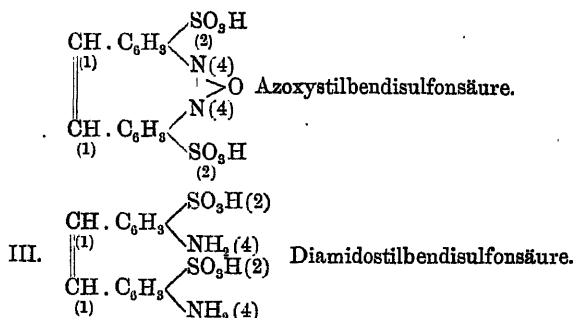


Dies ist nur dadurch möglich, dass zunächst (unter dem Einflusse heisser Natronlauge) intramolekular durch den Sauerstoff der Nitrogruppen den Methylgruppen Wasserstoff entzogen wird unter Bildung von Azo- oder Azoxystilbendisulfonsäure, welche dann durch das zugesetzte Reduktionsmittel (Zinkstaub) zur Diamidostilbendisulfonsäure reducirt wird; die der Reihe nach in der Lösung vorhandenen Substanzen sind also:





oder



Die bei der Darstellung der Säure auftretenden Erscheinungen bestätigen diese Auffassung. 50 g p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure werden in siedendem Wasser gelöst und unter stetem Kochen mit 100 ccm 33 procentiger Natronlauge allmählich versetzt. (Intensive Roth- dann Braunfärbung, Eintritt einer heftigen Reaktion in Folge intramolekularer Oxydation.) Wenn das Gemenge ruhig siedet, wird es mit Wasser verdünnt und nach Eintragung von 50 g Zinkstaub einige Stunden lang gekocht, bis die entfärbte Flüssigkeit an der Luft nicht mehr roth wird; nun wird filtrirt und aus dem Filtrat die Diamidostilbendisulfonsäure durch Salzsäure als gelber Niederschlag ausgefällt.

Analog bildet sich aus p-Nitrotoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  Di-p-Diamidostilben  $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ , eine schon von *Klinger* (B. 16, 943) beobachtete Reaktion.

*Nölting, Stricker*, B. 21, 3144. a-Nitro-o-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2$  giebt, mit alkoholischem Natron gekocht, ein rothes Kondensationsprodukt, welches durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in ein Diamidodimethylstilben  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  übergeht; ein ähnliches Kondensationsprodukt bildet sich auch aus a-Nitrom-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2$ ; dasselbe reducirt sich aber nicht zu Diamidodimethylstilben.

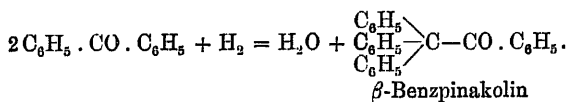
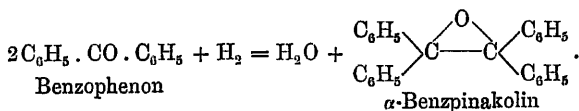
## II. Synthesen durch Abspaltung von Sauerstoff.

Ohne Ausnahme wird die Abspaltung des Sauerstoffs durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln bewerkstelligt; unter diesen Umständen ist die Sauerstoffentziehung häufig begleitet von einer Wasserstoffaufnahme. Am meisten An-

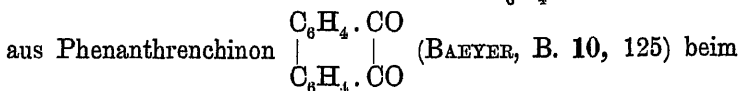
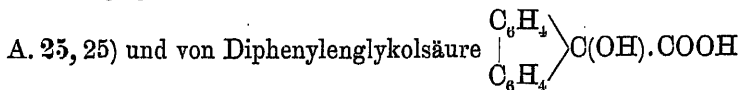
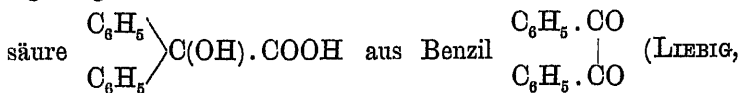
wendung als Reduktionsmittel für die in Rede stehende Synthese findet das Zink; ausserdem werden, jedoch selten, gebraucht das Zinn, das Natrium und der Jodwasserstoff.

### 1. Zink als Mittel zur Sauerstoffentziehung.

In Form von Zinkstaub in hoher Temperatur wirkt das Zink direkt sauerstoffentziehend, indirekt, durch Erzeugung nascirenden Wasserstoffes, wenn es als Pulver oder Blech mit sauren oder alkalischen Flüssigkeiten in Berührung steht. Die interessanteste hierher gehörige Reaktion ist die Pinakolinbildung; durch Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure in alkoholischer Lösung werden je zwei Moleküle eines Ketons unter Abspaltung eines Atomes Sauerstoff miteinander verknüpft; dabei treten stets zwei isomere, als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin bezeichnete Substanzen auf:



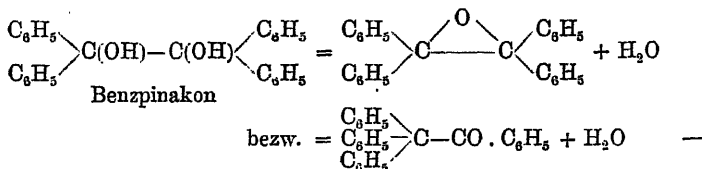
Nachweislich verwandeln sich bei der Reduktion von Ketonen ursprünglich entstandene  $\alpha$ -Pinakoline in  $\beta$ -Pinakoline bei längerer Dauer des Prozesses; ähnliche molekulare Umlagerungen sind mehrfach bekannt, z. B. die Bildung von Benzilsäure



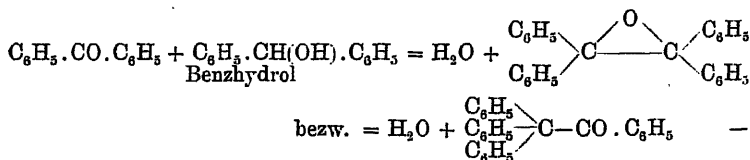
Kochen mit Lauge; Umlagerung in umgekehrtem Sinne erfolgt beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenyl-

trichloräthan mit Zinkstaub: aus  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$  wird Stilben  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (ELBS, FÖRSTER, J. pr. 39, 299).

Ob die Pinakoline ausschliesslich sich aus intermediär auftretenden Pinakonen bilden —



oder ob auch je ein Mol. Keton und ein Mol. Hydrol unter Wasserabspaltung sich vereinigen —



lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Um  $\alpha$ -Pinakoline zu gewinnen, muss die Lösung des Ketones in sehr viel Alkohol zu einem heftig Wasserstoff entwickelnden Gemenge von Zinkschnitzeln und heisser concentrirter Salzsäure gegossen werden; 1—2 Stunden wird am Rückflusskühler gekocht, und durch Zusatz von Säure die Wasserstoffentwicklung lebhaft unterhalten, dann siedend heiss abgegossen; die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse besteht ganz oder grösstentheils aus  $\alpha$ -Pinakolin.

$\beta$ -Pinakoline dagegen erhält man, wenn nur so viel Alkohol zugegeben wird, dass er auch in der Siedehitze kaum zur Lösung des Ketons ausreicht, und wenn zugleich 2—5 Tage lang gekocht wird unter ständiger ganz schwacher Wasserstoffentwicklung; schliesslich wird nach dem Erkalten die nur Spuren organischer Substanz enthaltende Flüssigkeit abgegossen, und das an den Zinkblechstreifen haftende  $\beta$ -Pinakolin mit siedendem Alkohol oder Aether in Lösung gebracht.

Thörner, Zincke, B. 10, 1477. Thörner, \*A. 189, 104. Allgemeines.

Thörner, Zincke, B. 11, 1988. 13, 641. Durch mehrtägiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  mit Zink



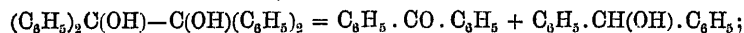
und Salzsäure eine Reihe von Reduktionsprodukten, worunter nur das Acetophenon- $\beta$ -Pinakolin  $(C_6H_5)_2C(CO.CH_3) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C.CO.CH_3$  rein dargestellt werden konnte.

Thörner, Zincke, \*B. 11, 65. Zagumenni, B. 14, 1402 R. Aus Benzophenon  $C_6H_5.CO.C_6H_5$  lässt sich  $\beta$ -Benzpinakolin  $(C_6H_5)_2C.CO.C_6H_5$  nach dem allgemeinen Verfahren in befriedigender Ausbeute darstellen; die übliche Methode ist dagegen für die Gewinnung des  $\alpha$ -Benzpinakolins

$(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(C_6H_5)_2$  wenig geeignet, weil das gleichzeitig entstehende  $\beta$ -Pinakolin sich von der  $\alpha$ -Verbindung kaum trennen lässt; deshalb wird nach

Thörner, Zincke, \*B. 11, 1896, die Salzsäure durch Schwefelsäure

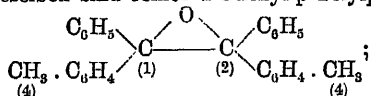
ersetzt; dann bildet sich neben  $\alpha$ -Benzpinakolin  $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(C_6H_5)_2$  Benzpinakon  $(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2$ ; das Krystallgemisch wird auf  $190^\circ-200^\circ$  erhitzt, wobei das  $\alpha$ -Pinakolin unverändert bleibt, das Pinakon aber sich in Keton und Hydrol spaltet:



diese werden mit Ligroin ausgezogen, und hierauf das rückständige  $\alpha$ -Pinakolin aus Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute gering.

Thörner, Zincke, B. 11, 69. Thörner, \*A. 189, 108. 10 g p-Tolylphenylketon  $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$  werden in 500 ccm 75procentigem

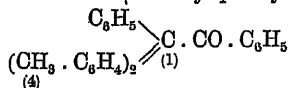
Weingeist gelöst und durch den Rückflusskühler zu einem heissen, heftig Wasserstoff entwickelnden Gemisch von Zink und Salzsäure gegossen; nach 1—1½ stündigem Kochen tritt plötzlich Abscheidung von Krystallen ein; darauf wird noch 1 Stunde lang gekocht, abgesehen, und die Krystalle abfiltriert; dieselben sind reines  $\alpha$ -Phenyl-p-Tolylpinakolin



Ausbeute mässig. Die Mutterlauge, wiederum längere Zeit mit Zink und Salzsäure gekocht, liefert noch etwas  $\beta$ -Phenyl-p-Tolylpinakolin.

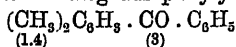
\*S. 110. p-Tolylphenylketon  $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$  wird mit einer zur

Lösung in der Wärme unzureichenden Menge von 90procentigem Alkohol übergossen und 4—5 Tage lang mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten wird die klare Lösung weggegossen, und das am Zinkblech haftende  $\beta$ -Phenyl-p-Tolylpinakolin



aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute sehr gut.

Ells, J. pr. 35, 477. Analog aus p-Xylolphenylketon



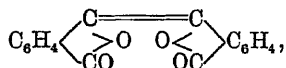
das p-Xylolphenyl- $\beta$ -Pinakolin  $[(CH_3)_2C_6H_3]_2 \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown \end{smallmatrix} C.CO.C_6H_5$ ; Ausbeute gut.

*Elbs, Steinike, B. 19, 1967. Elbs, \*J. pr. 35, 505. Ebenso aus*  
 *$\alpha$ -Naphthylphenylketon  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CO.C}_6\text{H}_5$   $\alpha$ -Naphthylphenyl- $\beta$ -Pinakolin*

$\text{C}_6\text{H}_5 \searrow \text{C.CO.C}_6\text{H}_5$ ; Ausbeute befriedigend; als Nebenprodukt  
 *$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2 \searrow$*   
 *$\alpha$ -Naphthylphenylmethan  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$ .*

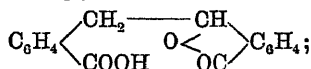
*J. Wislicenus, \*B. 17, 2179. In eine auf dem Wasserbade erwärmte*  
 Lösung von 200 g Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{O}$  in 1 Kilo absolutem

Eisessig werden allmählich 300 g Zinkstaub unter jeweiligem Umschütteln eingetragen; anfangs löst sich der Zinkstaub ohne Wasserstoffentwicklung unter heftiger Reaktion rasch auf, später bildet sich ein Bodensatz; von diesem wird die heisse Flüssigkeit rasch abgesaugt. Das Filtrat liefert beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Diphtalyl



welches man, vereinigt mit dem beim Auskochen des Zinkschlammes mit Salzsäure hinterbleibenden Rückstand, aus Eisessig zweimal umkrystallisirt; die Ausscheidung beim Erkalten ist fast vollständig. Die vom Diphtalyl ursprünglich abgesaugte Mutterlauge lässt auf Verdünnung mit Wasser einen flockigen Niederschlag fallen, bestehend aus Hydro-

diphtalyl  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  und Hydrodiphtallaktonsäure



diese beiden Körper werden rein erhalten, indem man den Niederschlag mit heisser Sodalösung auszieht; der unlösliche Antheil, Hydrodiphtalyl, wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und dadurch von einer Beimengung des auch in siedendem Alkohol fast unlöslichen Diphtalyls befreit. Mit Salzsäure wird die Sodalösung gefällt, und durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol die Hydrodiphtallaktonsäure rein erhalten. Aus der ursprünglichen, mit Wasser verdünnten essigsauren Mutterlauge scheidet sich bei annäherndem Neutralisiren mit Soda

Phtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$  in farblosen Krystallen ab; den Rest davon gewinnt

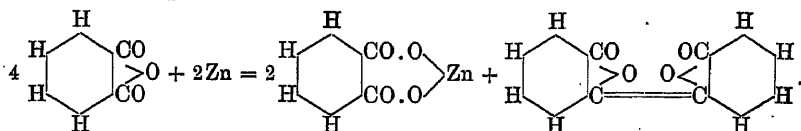
man durch Ausschütteln mit Aether. Schliesslich wird die Mutterlauge, die essigsaures Natrium, essigsaures und phtalsaures Zink enthält, bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und heiss mit konzentrirter Salzsäure versetzt; sofort scheidet sich etwas Hydrodiphtallaktonsäure aus, beim Erkalten erscheinen reichliche Krystallisationen von Phtal-

säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ . Die Ausbeuten sind ziemlich gut: die an Diphtalyl

und seinen Wasserstoffadditionsprodukten beträgt 20%—25%, an Phtalid 30%—35% des angewendeten Phtalsäureanhydrides, wozu noch mehr als 30% Phtalsäure kommen. Von den Produkten entstehen:

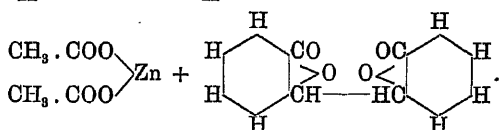
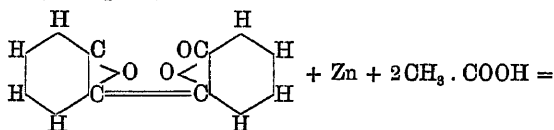
## a. Durch einfache Sauerstoffentziehung:

## 1. Diphtalid:

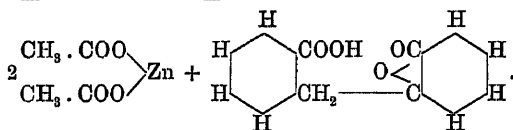
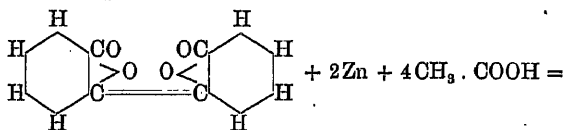


## b. Durch gleichzeitige Wasserstoffaddition: I. an Diphtalyl:

## 2. Hydrodiphtalyl:

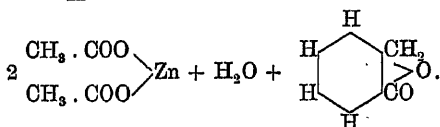
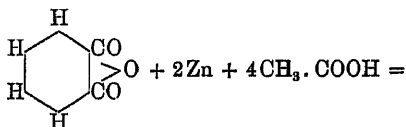


## 3. Hydrodiphtallaktonsäure:



## II. an Phtalsäureanhydrid:

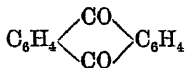
## 4. Phtalid:



Gräbe, Juillard, \*A. 242, 222. Bei obigem Verfahren wird die Bildung von phtalsaurem Zink sehr verringert, die Ausbeute an Diphtalid wesentlich erhöht, wenn statt Eisessig ein Gemisch davon mit Essigsäureanhydrid zur Anwendung kommt. Aus 100 g Phtalsäureanhydrid,

400 g wasserfreier Essigsäure, 100 g Essigsäureanhydrid und 150 g Zinkstaub erhält man 38 g Diphtalyl, 4 g Hydrodiphtalyl, 3 g Hydrodiphtal-laktensäure und 12–15 g Phtalid.

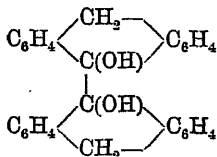
*Schulze*, B. 18, 3034. Bei der Reduktion des Anthrachinons



mit Ammoniakflüssigkeit und Zinkstaub nach *v. Perger's* Vorschrift (J. pr.

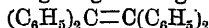
23, 146) entsteht ausser Hydroanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH(OH)} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  Anthra-

pinakon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{C(OH)} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  ; dem Zinkrückstand wird zuerst durch



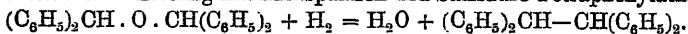
Petroläther das Hydroanthranol, hierauf durch siedendes Xylol das Anthrapinakon entzogen. Die beim Erkalten abgesetzten Nadeln werden mit Alkohol ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert.

*Staedel*, A. 194, 307; B. 6, 1401 R. Beim Erhitzen von Benzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit Zinkstaub bilden sich neben Diphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in geringer Menge Tetraphenyläthylen

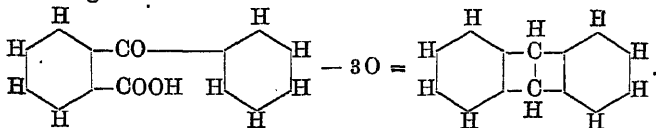


und Tetraphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Zagumenni*, B. 14, 1403. Durch Reduktion einer Lösung von Diphenylcarbinoläther in Eisessig mit Zinkspähnen und Salzsäure Tetraphenyläthan:

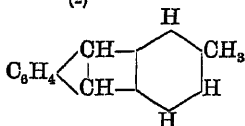


*Gresly*, A. 234, 238; B. 19, R 686. Benzoyl-o-benzoësäure und ihre Homologen liefern bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracene:



Auf diese Weise sind dargestellt: Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  aus

Benzoyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{COOH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\beta$ -Methylantracen



aus p-Toluylo-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ (1) \\ \text{COOH} \\ (2) \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3, \quad \text{m-Dimethyl-}$

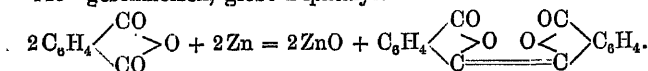
anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$  aus m-Xyloyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ (1) \\ \text{COOH} \\ (2) \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2,$

(1.3.4)-Trimethylantracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  aus Pseudocumoyl-

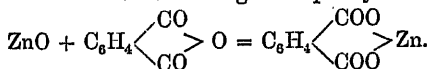
o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ (1) \\ \text{COOH} \\ (2) \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3.$

Elbs, \*J. pr. 41, 121. Die Ausbeute an (1.3.4)-Trimethylantracen beträgt nach dem besprochenen Verfahren nur 3%—4% der berechneten Menge; die Reinigung des Produktes jedoch gelingt rasch und leicht.

J. Wislicenus, B. 17, 2182. Phtalsäureanhydrid, mit Zinkstaub bei 130°—140° geschmolzen, giebt Diphtalyl:

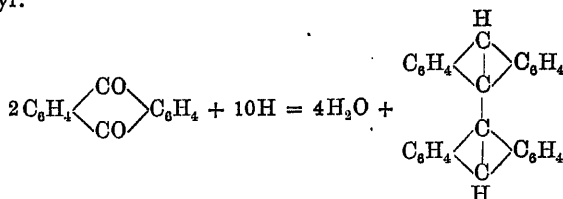


Das Zinkoxyd addirt sich an Phtalsäureanhydrid, so dass die Hälfte des Phtalsäureanhydrides der Umwandlung in Diphtalyl entzogen wird:



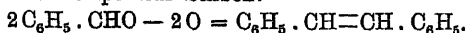
## 2. Zinn als Mittel zur Sauerstoffentziehung.

Liebermann, Gimbel, \*B. 20, 1854. Ein dünnflüssiger Brei von Anthrachinon (10 g) und Eisessig wird zum Sieden erhitzt und in 2 bis 3 Portionen etwa 40 g Zinn sowie in zwei Antheilen die Hälfte des angewendeten Eisessigs an rauchender Salzsäure eingetragen; nach einstündigem Kochen wird vom rückständigen Zinn auf ein Filter dekantirt und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Toluol erhält man 60% des verbrauchten Anthrachinons an reinem Dianthryl:



## 3. Natrium als Mittel zur Sauerstoffentziehung.

*Williams*, J. 1867, 672. Benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit Natrium auf hohe Temperatur Stilben:

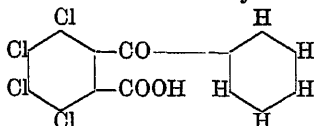


## 4. Jodwasserstoff als Mittel zur Sauerstoffentziehung.

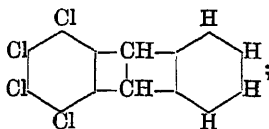
*Gräbe*, B. 7, 1825. Die Mehrzahl der aromatischen Ketone wird durch Jodwasserstoff (je 20 g Keton werden mit 10–15 g Jodwasserstoffsäure [Siedep. 127°] und 1,8 g rothem Phosphor 8–10 Stunden im Rohr auf 180°–150° erhitzt) glatt zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reducirt. Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  dagegen liefert unter diesen Umständen auch ein Oxyd  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ , welches *Thörner* und *Zincke* (B. 11,

1992; 13, 641) als das  $\beta$ -Pinakolin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , isomer mit dem durch Reduktion mit Zink und Salzsäure entstehenden  $\beta$ -Pinakolin  $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , ansprechen. Bei stärkerer Reduktion (10 g Acetophenon, 2,5 g Phosphor, 10–12 g Jodwasserstoffsäure, Erhitzung auf 160°–180°) entsteht ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ , voraussichtlich  $\alpha$ -Dibenzyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .

*Kircher*, \*B. 17, 1168; A. 238, 346. Durch 4–5 stündiges Erhitzen eines Gemisches von Tetrachlorbenzoyl-o-benzoesäure

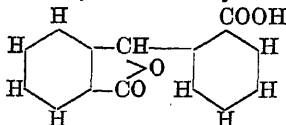


(1 g) mit rothem Phosphor (0,5 g) und Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 4,5 ccm im Rohr auf 215°–220° erhält man Tetrachloranthracen

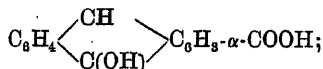


Ausbeute gering.

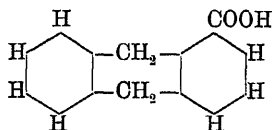
*Gräbe, Juillard*, A. 242, 255. Benzhydropyridicarbonsäurelaktone



liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 210° bis 220° Anthranol- $\alpha$ -carbonsäure

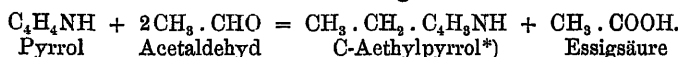


durch Anwendung grösserer Mengen Phosphor erhält man Dihydroanthracen- $\alpha$ -carbonsäure



und schliesslich  $\alpha$ -Methylantracenhexahydrür  $C_{14}H_{16}-\alpha-CH_3$ .

Eine eigenthümliche Art der Einführung eines Alkylrestes in den Kern des Pyrrols wurde bisher in zwei Fällen beobachtet; 2 Mol. eines Aldehydes wirken in der Weise auf 1 Mol. Pyrrol, dass das eine Mol. Aldehyd durch Abgabe seines Sauerstoffatoms und Aufnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Pyrrolkerne zu einem an die Stelle des weggenommenen Wasserstoffatoms sich anlagernden Alkylreste wird, während das andere Mol. Aldehyd durch den verfügbar gewordenen Sauerstoff in die Carbonsäure übergeht:



Ob bei Ketonen der Verlauf ein ganz analoger ist, bleibt noch festzustellen und die Rolle, welche das Chlorzink bei der Reaktion spielt, ist noch nicht aufgeklärt.

*Dennstedt, Zimmermann*, \*B. 19, 2190. Aus 50 g Pyrrol  $C_4H_5NH$ , 50 g Paraldehyd  $(C_2H_4O)_3$  und 12 g Chlorzink erhält man neben 25–30 g unverändertem Pyrrol 4 g C-Aethylpyrrol  $C_2H_5 \cdot C_4H_5NH$ .

*Dennstedt, Zimmermann*, \*B. 20, 850. Unter den gleichen Umständen bilden sich aus Pyrrol und Aceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  auf 100 g Pyrrol etwa 12 g C-Isopropylpyrrol  $(CH_3)_2CH \cdot C_4H_5NH$ , während 40 g Pyrrol zurückgewonnen werden.

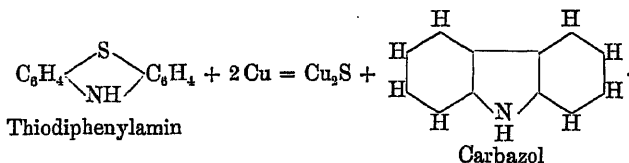
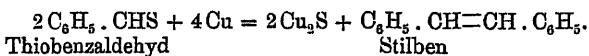
Ueber Kondensationsprodukte zwischen Pyrrol und Aceton bzw. Methyläthylketon und Diäthylketon siehe *BAEYER*, B. 19, 2184. *DENNSTEDT, ZIMMERMANN*, B. 20, 2449.

### III. Synthesen durch Abspaltung von Schwefel.

Es sind keine Beispiele dafür bekannt, dass sich Schwefel als solcher aus organischen Substanzen abspaltet unter Verknüpfung von Kohlenstoffkernen; der Schwefel muss stets den Verbindungen entzogen werden; als Mittel hierzu ist bisher ausschliesslich Kupfer in Anwendung gekommen und zwar als

\*) Bei Abkömmlingen des Pyrrols werden die Substituenten, je nachdem sie an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden sind, durch Voransetzung der Buchstaben C- oder N- unterschieden.

sogenanntes molekulares Kupfer. Ueber die Herstellung desselben siehe Band I, 151; die an derselben Stelle zur Entschwefelung von Senfölen und Thioharnstoffen als zweckmässig beschriebenen Versuchsbedingungen gelten im Allgemeinen auch für die im Folgenden zu besprechenden Reaktionen. Nur zwei Körperklassen sind es, zu deren Synthese die Abspaltung von Schwefel dient: hochmolekulare Kohlenwasserstoffe und Carbazole.



*Eltekor*, B. 10, 1904. Aus Triäthylidentrissulfid (Thiacetaldehyd)  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHS})_3$  durch Erhitzen mit Kupferpulver im Rohr s-Dimethyläthylen ( $\beta$ -Butylen)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .

*Klinger*, \*B. 10, 1878.  $\beta$ -Thiobenzaldehyd (krystallisirter Thiobenzaldehyd)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHS}$  liefert bei der Destillation mit dem 8–12fachen Gewichte Kupfer Stilben  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in guter Ausbeute — aus 18 g Thioverbindung 12 g, aus 25 g 18 g Stilben. Auch aus dem amorphen  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd erhält man, jedoch weniger glatt, Stilben.

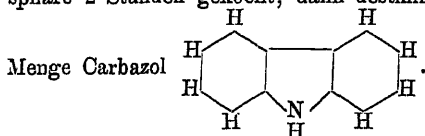
*Engler*, \*B. 11, 922. Auf analoge Weise entsteht aus dem sogenannten Thiobenzpinakon  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SH}) \cdot \text{C}(\text{SH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  oder wahrscheinlicher  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{S}_2)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  s-Tetraphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; noch besser wird die Ausbeute, wenn man eine gesättigte alkoholische Lösung des Thiopinakons mit einem Ueberschusse von molekularem Kupfer einige Stunden am Rückflusskühler kocht; so gewinnt man aus 124 g Sulfid 98 g Tetraphenyläthan.

*Forst*, \*A. 178, 373. Bei der Darstellung von Stilben


$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
aus Benzylsulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$ , wobei in complicirter Reaktion unter Schwefelwasserstoffabspaltung eine Anzahl von Schwefelverbindungen entstehen, tritt als Nebenprodukt das Dibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  als Erzeugniss einfacher Entschwefelung in erheblicher Menge auf; aus 1500 g Sulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$  werden 200 g Stilben und 70 g Dibenzyl erhalten.

*Goske*, \*B. 20, 233. Thiodiphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , mit

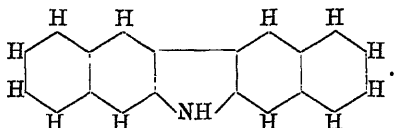
einem grossen Ueberschuss an Kupfer zuerst in einer Leuchtgasatmosphäre 2 Stunden gekocht, dann destillirt, liefert 60 % der berechneten



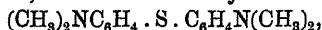


Ris, \*B. 19, 2242. Aus Thio- $\beta$ -dinaphtylamin  $C_{10}H_7$    $C_{10}H_7$


(1 Th.) erhält man bei langsamer Destillation mit Kupfer (2 Th.) in einem Strome von Leuchtgas oder Kohlensäure 50% der theoretischen Ausbeute an  $\beta$ -Dinaphtylcarbazol



Holzmann, B. 21, 2067. Thiodimethylanilin



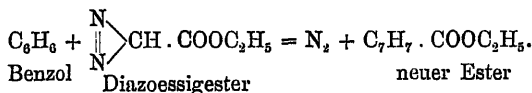
Thiodiäthylanilin  $(C_2H_5)_2NC_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$  und Dithiodiphenylamin

$C_6H_5$    $C_6H_5$  liefern bei der Behandlung mit Kupfer keine Carbazole, sondern werden fast ganz in die entsprechenden Amine — Dimethylanilin, Diäthylanilin und Diphenylamin — zurückverwandelt.

#### IV. Synthesen durch Abspaltung von Stickstoff.

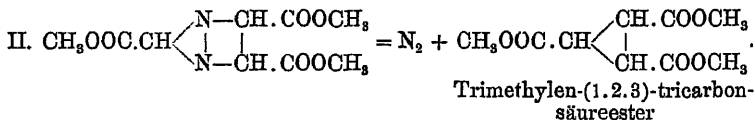
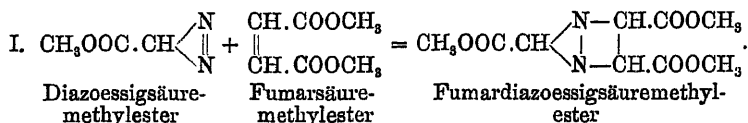
Ausser einer geringen Anzahl von vereinzeltten Reaktionen gehören hierher die theoretisch höchst wichtigen Synthesen, welche ihren Ausgangspunkt im Diazoessigsäureester haben. Es sind dies die Umsetzung von Diazoessigester mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Zersetzung der Additionsprodukte von Diazoessigester und Estern ungesättigter Säuren.

Im ersteren Falle entstehen unter Stickstoffentwicklung Ester von Carbonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe:

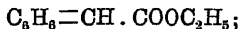


Dieser neue Ester ist aber nicht identisch mit dem Phenyl-essigester  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , dessen Bildung man erwarten sollte, sondern isomer, so dass man zu der Annahme gedrängt wird, es finde eine Addition des Restes  $\equiv CH \cdot COOC_2H_5$  an das Benzol statt, der Rest hafte also mit zwei Kohlenstoffbindungen an zwei Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes; in welcher Weise diese Anlagerung stattfindet, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Im zweiten Falle erhält man Abkömmlinge des Trimethylens, wie folgende Schemata veranschaulichen:



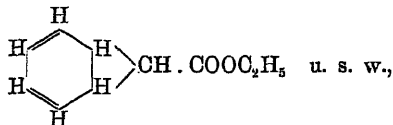
*Curcius, Buchner*, B. 18, 2377. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Diazoessigester  $\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  entsteht im Rohr bei  $150^\circ$  der Ester



eine Lösung von Diazoessigester (40 g) in Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (160 g) liefert beim Kochen am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (39 Stunden) den Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; analog reagiert o-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ . Die Umsetzung verläuft nur glatt in

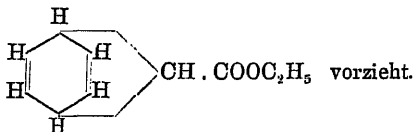
dieser Weise bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Kohlenwasserstoff; andernfalls bildet sich mehr oder weniger Azinbernsteinsäureester  $\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  durch Zersetzung des Diazoessigesters für sich.

*Buchner*, B. 21, 2637, hält die Struktur der obigen Ester mit Wahrscheinlichkeit ausdrückbar durch das Schema

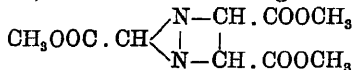


während

*V. Meyer*, B. 23, 617, das Schema



*Buchner*, \*B. 21, 2640. Fumardiazoessigester

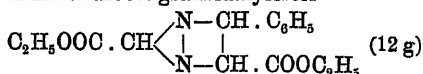


beginnt bei  $160^\circ$  Stickstoff abzuspalten, bei  $200^\circ$  erreicht die Gasentwicklung ihren Höhepunkt und zwischen  $260^\circ$ – $270^\circ$  destilliert der Trimethylen-

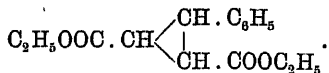
(1.2.3)-tricarbonsäuremethylester  $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{array}$  als dicke,

bald erstarrende Flüssigkeit; durch Absaugen des anhaftenden Oeles und Krystallisation aus Alkohol erhält man den Ester rein. Grössere Mengen Fumardiazoessigester werden zweckmässig im luftverdünnten Raum (180 mm Druck, hierbei Siedep.  $224^\circ$ ) destilliert.

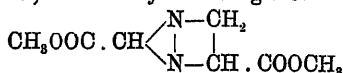
\*S. 2645. Zimmt-diazoessigsäureäthylester



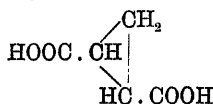
liefert, bei 120 mm Druck ( $t = 256^\circ - 257^\circ$ ) destillirt, in guter Ausbeute (7,3 g) Phenyltrimethyldicarbonsäureester



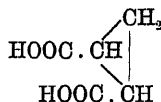
Buchner, \*B. 23, 701. Akryldiazoessigester



verwandelt sich beim Erhitzen auf  $160^\circ - 180^\circ$  in ein Gemenge der Methyl-ester von  $\Gamma$ -cistrans-Trimethylen-(1.2)-dicarbonsäure



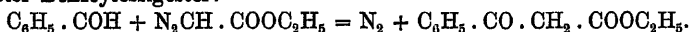
(geometrisch isomer mit der  $\Gamma$ -cis-Trimethylen-(1.2)-dicarbonsäure



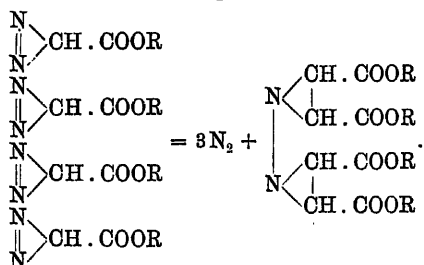
von Conrad und Guthzeit, B. 17, 1186) und Glutakonsäure



Buchner, Curtius, \*B. 18, 2373. Aus Benzaldehyd und Diazoessig-ester Benzoylessigester:

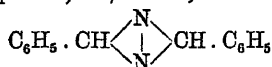


Curtius, B. 18, 1302. Aus dem Methyl-ester und dem Aethylester der Diazoessigsäure bildet sich beim Erhitzen auf  $120^\circ - 130^\circ$   $\beta$ -Azinbernsteinsäureester, vermuthlich nach folgender Gleichung:

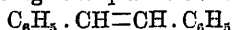


Eine genaue Vorschrift zur Darstellung des Diazoessig-esters findet sich: CURTIUS, J. pr. 38, 401.

*Curtius, Jay*, J. pr. **39**, 45; B. **22**, R 134. Benzylidenazin



oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  geht bei langsamer Destillation unter heftiger Stickstoffentwicklung fast quantitativ in Stilben



über.

*Claus*, B. **8**, 87. Azobenzoldampf  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , durch ein glühendes Rohr geleitet, gibt als Hauptprodukt Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , als Nebenprodukte Anthracen  $\text{C}_3\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Chrysen  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_8-\text{CH} \end{array}$ .

*Ferko*, B. **20**, 664, konnte in dem Reaktionsprodukte bei Wiederholung des obigen Versuches nur Diphenyl, aber kein Anthracen und Chrysen auffinden.

## V. Synthesen durch Abspaltung von Halogen.

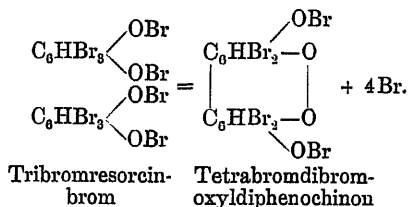
Die Fälle, in denen aus organischen Substanzen sich unter Verknüpfung zweier Kohlenstoffkerne freies Halogen abspaltet, sind selten; Regel ist, dass das Halogen durch Reagentien entzogen werden muss. Reduktionsmittel eignen sich zu diesem Zwecke nur ausnahmsweise; denn sie nehmen zwar die Halogenatome leicht heraus, ersetzen dieselben aber meist durch Wasserstoffatome, und verhindern so die Schliessung einer neuen Kohlenstoffbindung. Eine Anzahl von Metallen dagegen hat sich in ausgedehnter Weise für die synthetische Entziehung von Halogen als brauchbar erwiesen. Dem eben erwähnten Sachverhalt entsprechend, zerfällt das Kapitel der Synthesen durch Halogenabspaltung in folgende Abschnitte:

1. Abspaltung von Halogen in freiem Zustande,
2. Entziehung von Halogen durch Reduktionsmittel,
3. Entziehung von Halogen durch Metalle; es stehen im Gebrauche:
  - a. Zink,
  - b. Silber und Kupfer,
  - c. Natrium (Kalium).

(Ueber die Abspaltung von Halogen durch Cyankalium siehe das nächste Kapitel: Abspaltung von Halogenwasserstoff.)

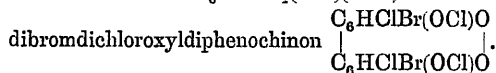
## 1. Abspaltung von Halogen in freiem Zustande.

Es sind nur spärliche hierher gehörige Beispiele bekannt und sie beziehen sich mit einer einzigen Ausnahme nur auf hochhalogenirte Phenole, welche beim Erhitzen freies Halogen abgeben unter Verknüpfung zweier Benzolkerne:



*Benedikt*, B. 13, 2088 R. In der Hitze wird aus Tribromresorcinbrom (Pentabromresorcin)  $\text{C}_6\text{HBr}_5\text{O}_2$  je ein Bromatom aus dem Kern und aus Bromoxyl abgespalten und es entsteht ein Diphenylderivat, das Tetrabromdibromoxyldiphenochinon  $\text{C}_{12}\text{H}_2(\text{Br})_4(\text{OBr})_2\text{O}_2$ .

*Benedikt*, B. 16, 1829 R. Bei  $175^\circ$  bildet sich aus Chlordibromresorcinchlorbrom  $\text{C}_6\text{HClBr}_2(\text{OCl})(\text{OBr})$  unter Abgabe von Brom Dichlor-



*Rayman*, *Preis*, B. 12, 219. 13, 344. A. 223, 818; B. 17, R 323. Wenn Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Jodalkylen mit Jod im Rohr auf  $250^\circ$  erhitzt werden, so treten Alkylreste in den Benzolkern ein; ob die Umsetzung beispielsweise im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

1.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{J}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{HJ}$ ,
2.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{CH}_3\text{J} = \text{J}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ ,

erscheint fraglich. Aus Benzol und Jodmethyl entsteht Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ ; aus Toluol und Jodäthyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  neben m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  p-Xylol

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , aus m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  mit Jodmethyl Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  und Pseudocumol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , aus Mesitylen mit Jodäthyl Dimethyläthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ .

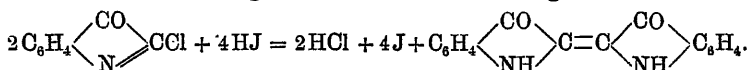
## 2. Entziehung von Halogen durch Reduktionsmittel.

Wie schon eingangs erwähnt, steht der Verwendung von Reduktionsmitteln zu synthetischer Halogenentziehung ihre Fähigkeit im Wege, den durch das weggenommene Halogen frei gewordenen Platz sogleich durch Wasserstoff zu besetzen; nur in einzelnen speciellen Fällen unterbleibt diese Wasserstoffanlagerung ganz oder theilweise, und es tritt die gewünschte Kohlenstoffbindung ein.

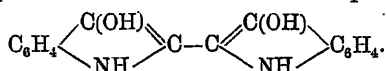
*Benedikt*, B. 11, 2170; J. 1880, 644. Ob die Bildung von Tetra-bromdiresorcin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{HBr}_2-\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2$  aus Tribromresochinon  $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{O}_2$  durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure oder mittels Schwefelwasserstoff als ein synthetischer Vorgang aufzufassen ist, erscheint zweifelhaft wegen der Unsicherheit, ob nicht das Tribromresochinon der Diphenylreihe bereits angehört.

*Baeyer*, B. 11, 1297. 12, 456. (B. 3, 515.) Durch Reduktionsmittel wird aus Isatinchlorid das Chlor in Form von Salzsäure abgespalten; die gleichzeitige Addition von Wasserstoff findet an anderer Stelle statt und man erhält Indigblau oder Indigweiss.

Mittels Jodwasserstoff bildet sich ziemlich glatt Indigblau, wenn derselbe auf eine Lösung von Isatinchlorid in Eisessig einwirkt:

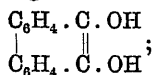


Zinkstaub erzeugt unter denselben Umständen hauptsächlich Indigweiss.



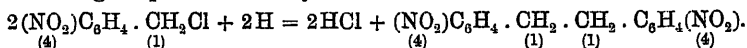
*Gräbe, Aubin*, \*A. 247, 268; B. 21, R 727. In ätherischer Lösung wird dem Diphenylsäurechlorid  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl} \\ \text{(1)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl} \\ \text{(2)} \end{array}$  durch Zink und Salzsäure

Halogen entzogen unter Bildung von Phenanthrenhydrochinon



denn das ursprünglich entstehende Phenanthrenchinon  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{array}$  wird durch den nascirenden Wasserstoff sofort zu Hydrochinon reducirt.

*Roser*, A. 238, 364; \*B. 20, P 351. Trägt man bei  $80^\circ-90^\circ$  p-Nitrobenzylchlorid in eine Lösung von Zinnchlorür in Kalilauge ein, so entsteht glatt p-Dinitrodibenzyl:



o-Nitrobenzylchlorid  $(\text{NO}_2) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ,

(2)

p-Chlorbenzylchlorid  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$

(4) (1)

und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  reagiren nicht analog.

### 3. Entziehung von Halogen durch Metalle.

Die Anwendung einer Anzahl von Metallen zur synthetischen Halogenentziehung ist von der allergrössten theoretischen und praktischen Wichtigkeit. Metalle sind deswegen so geeignet, weil sie zum Theil sehr kräftig halogenentziehend

wirken und frei sind von dem Nachtheile, welcher den Reduktionsmitteln anhaftet; denn die Metalle haben nur eine geringe Verwandtschaft zum Kohlenstoff, das Bestreben, sich an die Stelle des weggenommenen Halogens anzulagern, tritt nicht so hervor wie beim Wasserstoff; es bleiben also in Folge der Einwirkung der Metalle auf organische Halogenverbindungen Reste übrig, welche sich vermöge ihrer freien Kohlenstoffvalenzen aneinanderlagern. Das Zink wurde zuerst in den Dienst der Synthese gezogen durch Frankland im Jahre 1849. Später — von 1855 ab — zeigte WURTZ, dass das Natrium einer viel ausgedehnteren Anwendung fähig sei als das Zink, und 1868 gesellte J. WISLICENUS dazu das Silber. Eine reiche experimentelle Erfahrung hat schliesslich für eine bestimmte Gruppe von Reaktionen das Natrium, für eine andere Gruppe das Silber als vor allem geeignete Metalle erwiesen; Zink, Kupfer und Kalium besitzen nur untergeordnete Bedeutung.

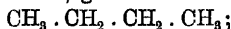
#### a. Zink als halogenentziehendes Metall.

Die Anwendung des Zinks zur synthetischen Halogenabspaltung ist spärlich, obgleich es hierzu früher als alle andern Metalle gebraucht wurde. Dies rührt davon her, dass das Zink wirkungslos bleibt in Fällen, wo das Natrium zum Ziele führt, und dass meist mit Zink die Umsetzung nur in höherer Temperatur, mit Natrium dagegen schon bei Zimmerwärme erfolgt.

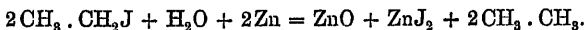
*Frankland*, \*A. 71, 213. Bei 150° bildet sich in Gegenwart von Zink aus Methyljodid Aethan:  $2\text{CH}_3\text{J} + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ ; unter den gleichen Bedingungen entsteht aus Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  Butan



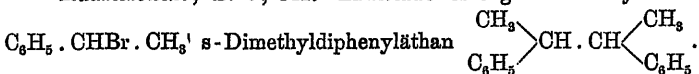
*Schöyen*, \*A. 130, 234. Aequivalente Mengen von gekörntem Zink und Aethyljodid werden mit dem gleichen Volum Aether verdünnt und im Rohr auf 130°—140° erhitzt; gute Ausbeute an n-Butan



die Materialien müssen trocken sein, sonst bildet sich hauptsächlich Aethan:

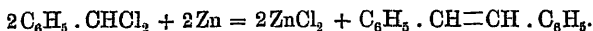


*Radziszewski*, B. 7, 142. Zinkstaub erzeugt aus Phenylbromäthyl

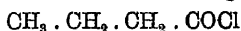


*Lippmann, Hawliczek*, J. 1877, 405. Stilben erhält man (in geringer Ausbeute), wenn 16 g Benzylidenchlorid mit 8—9 g Zinkstaub versetzt

und mit dem dreifachen Volum Alkohol verdünnt am Rückflusskühler gekocht werden:

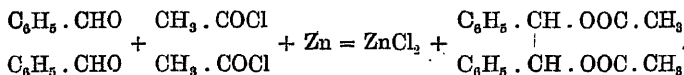


*Freund*, A. 118, 40. Bei der Einwirkung von Butyrylchlorid

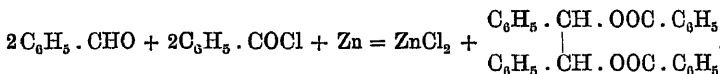


in ätherischer Lösung auf gekörntes Zink entweicht Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und es bildet sich Dibutyryl  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ .

*Paal*, B. 15, 1818. \*16, 636. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben lässt man zu einer mit Zinkstaub vermischten ätherischen Lösung von Benzaldehyd ein dem Aldehyd gleiches Gewicht Acetylchlorid eintropfen; das Hauptprodukt der heftigen, gute Kühlung erheischenden Reaktion ist Hydrobenzoindiacetat, frei von Isohydrobenzoindiacetat:



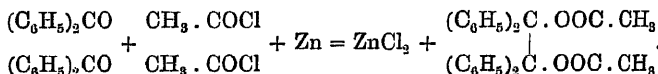
*Paal*, B. 17, 909. Durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von Benzaldehyd und Benzoylchlorid mit Zinkstaub erhält man Hydrobenzoindibenzoat, letzteres in überwiegender Menge; Gesamtausbeute gering:



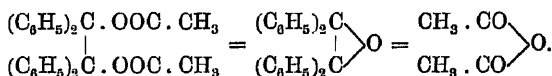
*Paal*, \*B. 17, 911. Wird zu einer mit Zinkstaub versetzten Lösung von Benzophenon (10 g) in Aether ein grosser Ueberschuss von Acetylchlorid (18 g) gegeben, so entsteht unter heftiger Reaktion  $\beta$ -Benzpinakolin, welches nach Verdunstung des Aethers dem Rückstande durch Benzol entzogen wird; Ausbeute quantitativ.

Verwendet man nur die berechnete Menge Acetylchlorid (4,5 g), so erhält man nach dem Abdunsten des Aethers und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform fast quantitativ  $\alpha$ -Benzpinakolin. Die Umsetzungen verlaufen wahrscheinlich folgendermassen:

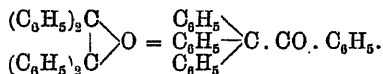
I. Es entsteht, entsprechend den oben angeführten Reaktionen mit Benzaldehyd, Benzpinakondiacetat:



II. Das unbeständige Benzpinakondiacetat spaltet Essigsäureanhydrid ab und verwandelt sich in  $\alpha$ -Benzpinakolin:



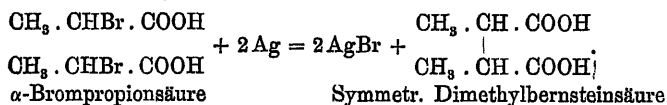
III. Im Ueberschuss vorhandenes Acetylchlorid veranlasst die molekulare Umlagerung des  $\alpha$ -Benzpinakolins in  $\beta$ -Benzpinakolin:



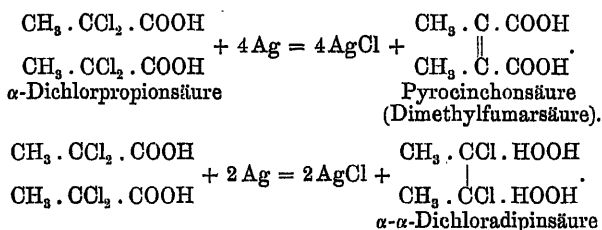


## b. Silber und Kupfer als halogenentziehende Metalle.

Das Silber findet eine ganz ausgedehnte Verwendung zur Herausnahme von Halogen aus halogenisirten Säuren und deren Estern; manchmal lässt das Silber sich durch Kupfer ersetzen. Beide Metalle bieten keine Vortheile, wenn es sich darum handelt, Halogen aus halogenisirten Kohlenwasserstoffen abzuspalten; hierzu erweist sich Natrium als geeigneter. Nachstehende Beispiele mögen die Wirkungsweise des Silbers veranschaulichen:



Aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure wird das Chlor durch Silber zum Theil ganz, zum Theil nur hälftig herausgenommen, und es entstehen deshalb eine ungesättigte Dicarbonsäure und eine chlorhaltige gesättigte Dicarbonsäure:



Thatsächlich ist der Verlauf des Prozesses nicht so einfach, wie er nach diesen Gleichungen erscheint; aus genauen Beobachtungen geht hervor, dass man die Einwirkung des Silbers nicht lediglich ansehen kann als eine Herausnahme der Halogenatome und Verkettung der freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten. Die Ausbeute erreicht deshalb auch in günstigen Fällen bei weitem nicht die theoretische und ist im Durchschnitt ziemlich gering (10% — 20%). Trotzdem ist diese, von J. WISLICIENUS im Jahre 1868 in die Wissenschaft eingeführte Methode immer noch der beste Weg zur Gewinnung einer Reihe von mehrbasischen Säuren.

Zur Orientirung über die praktische Verwendbarkeit mögen die folgenden Bemerkungen dienen.

Zur Abspaltung mittels Silber ist ausschliesslich Halogen in fetter Bindung befähigt. Ob freie Säuren oder ihre Ester geeigneter sind, lässt sich nur durch den Versuch feststellen. Da man die Ester leicht darstellen kann und sie häufig behufs Reinigung der Säure sogar darstellen muss, so liegt darin keine Erschwerung des Verfahrens, wohl aber in dem Umstande, dass man die synthetisch gewonnenen Säuren in Form ihrer Ester erhält, welche nicht selten nur durch rauchende Bromwasserstoffsäure verseift werden können. Jodirte Säuren reagiren zwar am leichtesten, gewöhnlich werden aber gebromte Säuren und ihre Ester als Ausgangsmaterial verwendet, weil sie am bequemsten herzustellen sind. Findet die Einwirkung des Silbers schwer statt, so erhitzt man die Säure oder ihre Ester ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf  $100^{\circ}$ — $160^{\circ}$ ; andernfalls arbeitet man mit einer Lösung in Petroläther, Benzol oder Toluol, je nach der Höhe der günstigsten einzuhaltenden Temperatur. Dem Halogensilberschlamm, dessen Zusammenbacken während der Reaktion durch häufiges Umschütteln verhindert werden muss, werden die Säuren oder Ester durch Ausziehen mit geeigneten Lösungsmitteln, mitunter auch durch Abtreiben mit Wasserdampf entzogen. Die Trennung und Reinigung der Reaktionsprodukte wird manchmal dadurch erleichtert, dass ein Bestandtheil ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Anhydrid bildet, der andere nicht; mitunter bietet indess die Trennung erhebliche Schwierigkeiten.

Für den günstigen Verlauf der Synthese ist die feine Vertheilung des Metalles — Silber oder Kupfer — von wesentlicher Bedeutung und mögen darum erprobte Vorschriften zur Herstellung solcher Metallpulver hier Platz finden.

Darstellung von fein vertheiltem — molekularem — Silber.

Kalt gefälltes und durch oft wiederholtes Abgiessen nahezu ausgewaschenes Chlorsilber wird unter Wasser mit reinem Zink in Berührung gebracht. Nach wenigen Stunden ist die Reaktion vollendet; das Silberpulver kann von den Zinkstücken durch Abschlämmen leicht getrennt werden. Durch Anrühren und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser wird es gereinigt und nachdem es lufttrocken geworden ist, wird es noch im Trockenschrank bei allmählich bis auf  $150^{\circ}$  ansteigender Wärme völlig getrocknet. Solch molekulares Silber bildet ein graues unmetallisch erscheinendes, unfühlbar feines Pulver (*Wislicenus*, A. 149, 220). Auf obige Weise gewonnenes Silber hält hartnäckig geringe Mengen von basischem Chlorzink zurück, die unter

Umständen störend wirken. *Hell* (B. 21, 1801) empfiehlt deshalb, das Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure abzuschlämmen, mit Eisen zu reduciren und durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure zu reinigen.

### Darstellung von molekularem Kupfer.

Entweder gewinnt man das Kupferpulver durch Reduktion einer Kupfersalzlösung mittels Zink (*Zincke*, B. 2, 738) oder durch Reduktion von porösem Kupferoxyd mittels Wasserstoffgas bei möglichst gelinder Hitze (*Onufrowicz*, B. 17, 838).

Das Kupferpulver ist nur unter der Bedingung brauchbar, dass es ganz frei von Kupferoxydul ist; da sich dies nur schwer erreichen lässt, so empfiehlt sich im Allgemeinen die Verwendung von Kupfer an Stelle von Silber nicht.

*Steiner*, B. 7, 184. Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  entsteht nicht durch Erhitzen von Chlorameisenester  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  und Bromessigsäure  $\text{BrCH}_2\cdot\text{COOH}$

mit Silberstaub auf  $180^\circ$ , da hierbei der Chlorameisenester glatt zerfällt in Aethylchlorid und Kohlensäure:  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Bromessigsäure für sich liefert mit Silber Bernsteinsäure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , allerdings in geringer Ausbeute.

*Wislicenus*, \*A. 149, 221. Wenn  $\beta$ -Jodpropionsäure  $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$

mit Silber anfänglich auf  $100^\circ$ — $120^\circ$ , schließlich einige Stunden auf  $150^\circ$  bis  $160^\circ$  erhitzt wird, so lässt sich der Reaktionsmasse durch Auskochen mit Wasser Adipinsäure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  entziehen.

*Wislicenus*, B. 2, 720. Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure  $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$  beim Erhitzen mit Silber oder Kupfer symmetr. Dimethylbernsteinsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$

$\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$  < ; Ausbeute befriedigend.

*Beckurts*, B. 18, 846, erhält dieselbe Säure (0,5 g) beim Kochen eines Gemisches von  $\alpha$ -Brompropionsäure (80 g), Benzol und Silber.

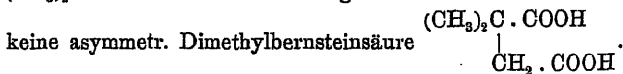
*Hell*, *Rothberg*, \*B. 22, 60. Darstellung der Ester der s-Dimethylbernsteinsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$

(2 Modifikationen). Je 40 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  werden mit 40 g Silberpulver einige Stunden am Rückflusskühler auf  $150^\circ$ — $160^\circ$  erhitzt. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes (im Ganzen 600 g) lieferte folgende Reihe von Estern:

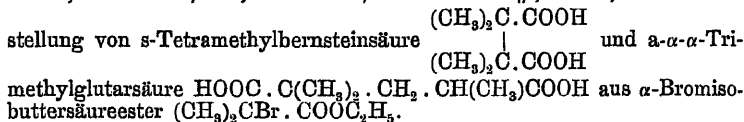
- |   |                      |
|---|----------------------|
| 1. Propionsäureester $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  | Menge:<br>erheblich. |
| 2. Acrylsäureester $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  | gering.              |
| 3. $\alpha$ -Brompropionsäureester $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  | 160 g.               |
| 4. Die beiden Modifikationen des $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$  | 80 g.                |
| 5. s-Dimethylbernsteinsäureesters $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ |                      |
| 6. Pyrocinchonsäureester $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$   | erheblich.           |
| 7. Hochsiedende Ester, Polymere des Acrylsäureesters  | erheblich.           |

Adipinsäureester war nicht vorhanden; das Ausgangsmaterial war rein.

*Leuckart*, B. 18, 2349. Ein Gemisch von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{COOH}$  und Bromessigsäure liefert beim Erhitzen mit Silber



*Hell, Wittekind*, B. 7, 320. *Hell*, B. 10, 2229 R. *Auwers, V. Meyer*, B. 22, 2018. 3005; 23, 101 Anm.; \*293. *Bischoff*, B. 22, 3179. Darstellung von s-Tetramethylbernsteinsäure

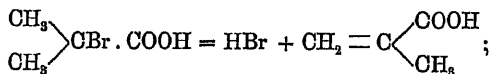


3 Thle. (200—300 g)  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester werden in einem *Erlenmeyer*-Kolben mit 2 Thln. molekularem Silber vermischt. Dabei erwärmt sich das Gemenge auf  $70^\circ$ — $80^\circ$ ; dasselbe wird 6—10 Stunden mit aufgesetztem Luftkühlrohr unter zeitweiligem Umrühren, um ein Zusammenbacken des Silberschlammes zu verhindern, auf  $120^\circ$ — $130^\circ$  erhitzt. Dann wird der flüssige Theil abgessen, der Rückstand auf Aether ausgezogen, das nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibende Oel mit dem abgessenen vereinigt und die Gesamtmenge der fraktionirten Destillation unterworfen; die gesuchten Ester sind in der zwischen  $200^\circ$ — $250^\circ$  übergehenden Fraktion enthalten. Kali eignet sich schlecht zur Verseifung, besser Bromwasserstoff (nach dem Vorgange von *Hell*). Je 20—30 g des Estergemisches (Siedep.  $200^\circ$ — $250^\circ$ ) werden mit dem gleichen Volum wässriger Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) im Rohr 10 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt; dann wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, mit fester Soda übersättigt, und mit Wasserdampf das Aethylbromid und etwas unveränderter Ester übergetrieben. Die rückständige Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Dampf destillirt, als noch merkliche Mengen flüchtiger Säure übergehen. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, durch Digestion das Säureanhydrid in Lösung gebracht und hierauf stark eingeeengt; auf Zusatz einer Mineralsäure fällt die s-Tetramethylbernsteinsäure als schweres, weisses Krystallpulver aus; dem Filtrat lässt sich der Rest durch Aether entziehen; die so erhaltene Säure ist rein.

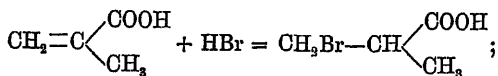
Zur Gewinnung der nicht flüchtigen  $\alpha\text{-}\alpha\text{-}\alpha\text{-Trimethylglutarsäure}$  wird die mit Dampf behandelte Flüssigkeit mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die Auszüge getrocknet und verdunstet. Es hinterbleibt eine Krystallmasse, welche durch Absaugen und Abpressen von anhaftendem Syrup befreit wird; völlige Reinigung erzielt man bei grösseren Mengen durch wiederholtes Auflösen in Alkali und Wiederausfällen, bei kleineren durch Krystallisation aus heissem Wasser.

Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig; sie beträgt an beiden Säuren zusammen etwa 15% der berechneten Menge, von beiden etwa gleichviel. Statt des Esters die freie  $\alpha$ -Bromisobuttersäure als Ausgangsmaterial zu verwenden, ist unzweckmässig.

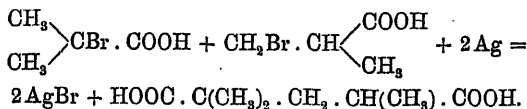
s-Tetramethylbernsteinsäure (bezw. ihr Ester) ist das normale Reaktionsprodukt; die Entstehung der isomeren  $\alpha\text{-}\alpha\text{-}\alpha\text{-Trimethylglutarsäure}$  erklärt sich dadurch, dass ein Theil der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure während der Reaktion nachweislich in Bromwasserstoff und Methacrylsäure zerfällt:



diese Spaltungsprodukte vereinigen sich unmittelbar wieder zu  $\beta$ -Bromisobuttersäure:



damit ist das Material zur Bildung der  $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -Trimethylglutarsäure gegeben:



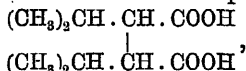
*Hell*, B. 6, 30 (22, 67). *Hell*, *Müllhäuser*, B. 13, 474. Aus  $\alpha$ -Jod-n-Buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und aus  $\alpha$ -Brom-n-Buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; neben

säureester s-Diäthylbernsteinsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und rückgebildetem n-Buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\alpha$ -Chlor-n-Buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , der nachweislich seine Entstehung dem als Verunreinigung des Silbers vorhandenen basischen Chlorzink verdankt, entstehen drei hochsiedende Ester; zweien davon kommt die Zusammensetzung eines Diäthylbernsteinsäureesters zu.

*Hell*, *Mayer*, B. 22, 48. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Silber (gleiche Theile) treten folgende Produkte auf:

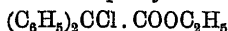
- |   |               |
|---|---------------|
| 1. Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$   | Menge:        |
| 2. Isovaleriansäureester $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ | gering.       |
| 3. Dimethacrylsäureester $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$          | beträchtlich. |
| 4. Polymerisationsprodukte des Dimethacrylsäureesters   | gering.       |
| 5.} Zwei isomere Dicarbonsäureester   | beträchtlich. |
| 6.} $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  | beträchtlich. |

Die letzteren sind trennbar auf Grund der Fähigkeit der einen Säure, ein leicht mit Wasserdämpfen flüchtiges Anhydrid zu bilden, wozu die andere Säure nicht im Stande ist; die durch die Anhydridbildung gekennzeichnete Säure ist aufzufassen als s-Diisopropylbernsteinsäure



das normale Reaktionsprodukt.

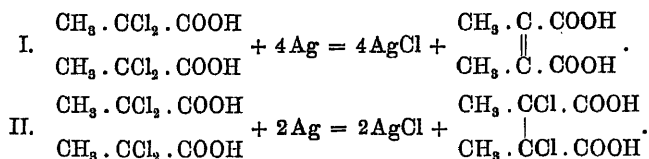
*Bickel*, B. 22, 1538. Aus Diphenylchloroessigester



durch 12stündiges Erhitzen mit molekularem Silber auf  $120^\circ - 130^\circ$

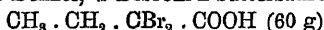


*Otto*, *Beckurts*, B. 10, 1503. *Beckurts*, \*B. 18, 826. Aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, in benzolischer Lösung 40–70 Stunden mit dem vierfachen Gewichte molekularen Silbers gekocht, Pyrocinchonsäure und s-Dichlor-dimethylbernsteinsäure:

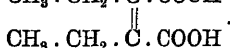
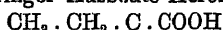


Die Gesamtausbeute beträgt 25%—30% der angewandten Dichlorpropionsäure; die beiden Säuren sind in sehr schwankenden Verhältnissen in dem Gemische enthalten; bald überwiegt die eine, bald die andere. Ausführliche Beschreibung des Reinigungsverfahrens.

Otto, A. 239, 276. Ganz analog beim 70—80ständigen Kochen eines Gemisches von Benzol,  $\alpha$ -Dibrom-n-buttersäure

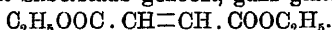


und Silber (220 g) in geringer Ausbeute Xeronsäure

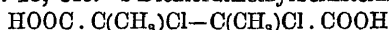


Wenn symmetrisch halogenisirten zweibasischen Säuren das Halogen entzogen wird, so lagern sich nicht zwei Reste zu einer vierbasischen Säure zusammen, sondern es tritt lediglich doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ein.

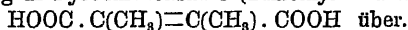
Hell, Gorodetzky, \*B. 21, 1801. Eine Lösung von Bibrombernsteinsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in Petroläther (Siedep.  $60^\circ$ — $70^\circ$ ) liefert, mit Silberstaub gekocht, ganz glatt Fumarsäureester



Beckurts, B. 18, 849. s-Dichlordimethylbernsteinsäure

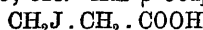


geht ganz analog in Pyrocinchonsäure (Dimethylfumarsäure)

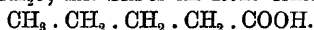


Zur Einführung von Alkylresten in den Kohlenstoffkern von Säuren oder Estern eignet sich die Halogenentziehung mittels Silber oder Kupfer wenig.

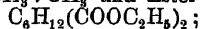
v. Schneider, J. 1869, 528. Aus  $\beta$ -Jodpropionsäure



und Jodäthyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , mit Silber im Rohr erhitzt, n-(?)Valeriansäure



Hell, B. 6, 29. Aus einem Gemisch äquivalenter Mengen von  $\alpha$ -Brom-n-buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  beim Erhitzen mit Silber im Rohr auf  $120^\circ$  kein Valeriansäureester, sondern Dimethyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$  und Ester zweibasischer Säuren

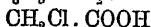


wendet man  $\alpha$ (?)-Jodbuttersäureester an und erhitzt nur auf  $100^\circ$ , so bleibt fast alles Jodmethyl unverändert und es bilden sich nur die Ester  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  in reichlicher Menge.

Zincke, B. 2, 788. Ein Gemisch von Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Chloressigsäure liefert beim Erhitzen mit Silber oder Kupfer nur Spuren

von Phenyllessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ; etwas mehr davon erhält man aus Brombenzol und Chloressigsäureester  $ClCH_2 \cdot COOC_2H_5$  mit Kupfer im Rohr bei  $180^\circ - 200^\circ$ .

Phenylpropionsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  entsteht nicht durch Erhitzen von Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  und Chloressigsäure



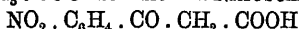
bzw. deren Ester mit Silber oder Kupfer.

*L. Liebermann*, B. 10, 865. Aus m-nitrobenzoesäurem Silber



(3) (1)

und Acetylchlorid  $CH_3 \cdot COCl$  soll sich m-Nitrobenzoylessigsäure



(3) (1)

bilden; über die Unwahrscheinlichkeit dieser Umsetzung siehe: *Bischoff*, *Rach*, B. 17, 2799.

Die Verknüpfung von Kohlenwasserstoffresten durch Halogenentziehung lässt sich zwar mittels Silber oder Kupfer bewerkstelligen, doch entspricht Natrium diesem Zwecke gewöhnlich besser; nur bei hochmolekularen oder Sauerstoff enthaltenden Halogenverbindungen erscheint manchmal die Verwendung von Silber oder Kupfer vortheilhaft.

*Wislicenus*, A. 149, 220. Aethyljodid  $CH_3 \cdot CH_2J$  liefert mit Silberstaub Butan  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  neben Aethylen  $CH_2=CH_2$  und Wasserstoff.

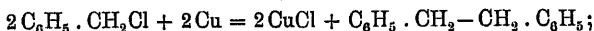
*Goldschmidt*, B. 14, 928. Aus Tetrachlorkohlenstoff  $CCl_4$  erhält man mit Silber Perchloräthan  $CCl_3 \cdot CCl_3$ ; aus diesem Perchloräthylen  $CCl_2=CCl_2$ , welches bei mässiger Hitze keine Veränderung durch Silber erleidet; in hoher Temperatur tritt Verkohlung ein ohne Bildung von Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$ .

*Radziszewski*, B. 17, 834. Reichliche Mengen von Perchloräthan  $C_2Cl_6$  bilden sich beim Erwärmen von Tetrachlorkohlenstoff  $CCl_4$  mit Kupferpulver auf  $120^\circ$ .

*Hanhart*, \*B. 15, 898. Aus Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  (40 g) erhält man durch Erwärmen mit völlig oxydfreiem Kupferpulver (100 g) auf dem Wasserbade unter sehr heftiger Reaktion die beiden Tolandichloride  $C_6H_5 \cdot CCl=CCl \cdot C_6H_5$  (15 g). Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  (1 Th.) in Benzol (2 Thln.) gelöst und mit Kupfer (3 Thln.) gekocht, liefert Tolantetrachlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_2=CCl_2 \cdot C_6H_5$ .

*Onufrowicz*, \*B. 17, 833. Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  (100 g) wird mit Kupfer (100 g) im Wasserbade 10 Stunden erwärmt; nach Beendigung der ruhigen Reaktion gewinnt man durch Ausziehen mit Benzol Tolantetrachlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_2=CCl_2 \cdot C_6H_5$ . Dieses geht durch Erhitzen mit Kupfer in Tolandichlorid über, wodurch sich erklärt, dass *Hanhart* bei seinem Versuche Tolandichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl=CCl \cdot C_6H_5$  erhalten hat. Unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen entsteht aus Benzylidenchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl$ , Stilbenchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl=CHCl \cdot C_6H_5$ .

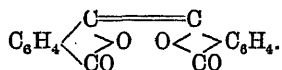
Benzylchlorid liefert mit einem geringen Ueberschusse an Kupfer unter Luftabschluss erhitzt Dibenzyl:



mit einem grossen Ueberschuss an Kupfer und bei Luftzutritt entstehen nur harzartige Massen.

*Behr*, B. 3, 752. Tetraphenyläthylen  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$  aus Benzophenonchlorid  $(C_6H_5)_2CCl_2$  mit Silber.

*Ador*, \*A. 164, 230; B. 3, 511. Aus Phthalylchlorid  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CCl_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} O$  mit Silber 26% der berechneten Menge an Diphtalid



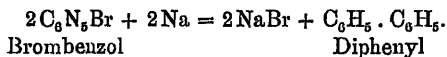
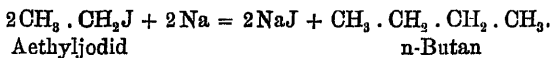
c. Natrium (Kalium) als halogenentziehendes Mittel.

An umfassender Verwendbarkeit übertrifft das Natrium die vorher besprochenen Metalle weit. Zwei Körperklassen sind es vornehmlich, zu deren Darstellung die Halogenabspaltung mittels Natrium dient, die Kohlenwasserstoffe und die aromatischen Säuren. Das Ausgangsmaterial bilden im ersten Falle die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, im zweiten Chlorameisensäureäthylester (Chlorkohlensäureester) gemischt mit einem halogenisirten Kohlenwasserstoff. Die Anwendung des Natriums zur synthetischen Darstellung anderer Körperklassen durch Halogenentziehung tritt diesen beiden gegenüber ganz in den Hintergrund.

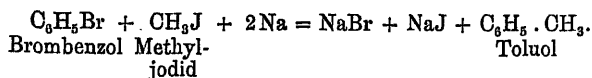
c. 1. Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Halogenentziehung mit Natrium; WURTZ-FITTING'sche Synthese.

Die Einführung des Natriums zur Synthese von Kohlenwasserstoffen verdanken wir WURTZ (1855); vom Jahre 1863 ab stellte FITTING auf diesem Wege eine Reihe von Homologen des Benzols dar und vervollkommnete die Technik des Verfahrens; seitdem führt die Methode den Namen WURTZ-FITTING'sche Synthese.

Man kann mittels Natrium aus den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen rein fette, rein aromatische und gemischt fett-aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten.

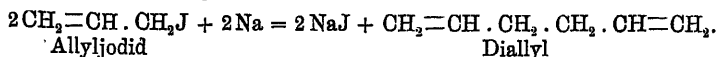






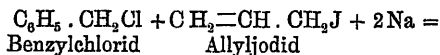
Brombenzol Methyl-  
jodid

Toluol



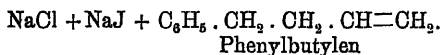
### • Allyljodid

Diallyl



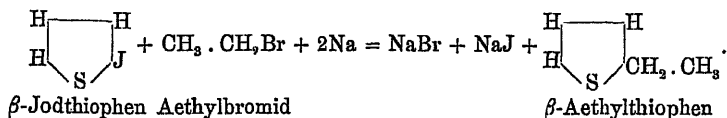
## Benzylchlorid

## Allvliodid



## Phenylbutylen

Thiophenderivate verhalten sich auch in diesem Falle ganz wie Benzolderivate:


$$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{S} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{J} \end{array}$$
 $+$  $\text{CH}_3$ 

. C

H, B

 $3r +$  $2N$ 
$$\mathbf{a} =$$

Na

Br

 $+ N$ 

[2aJ

$$+ \frac{H}{H}$$

1

3

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}$  $\text{H}_3^+$ 

### $\beta$ -Jodthiophen Aethylbromid

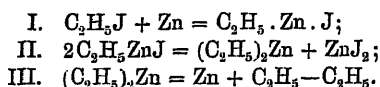
### $\beta$ -Aethylthiophen

Es sind bestimmte Andeutungen dafür vorhanden, dass nicht unmittelbar aus Halogenalkyl und Natrium Kohlenwasserstoff und Halogennatrium entsteht, sondern dass diese Umwandlung in zwei Phasen verläuft. Stets treten nämlich blaugefärbte Zwischenprodukte in reichlicher Menge auf, denen man eine wesentliche Bedeutung für den Prozess zuschreiben muss. In solchen Fällen, wo die Synthese gut gelingt, bedecken sich die Natriumscheiben, ohne dass Wärmezufuhr von aussen nöthig ist, rasch mit einer tiefblauen, krystallinischen Schicht, worauf sich dann weisse Krusten von Halogennatrium bilden, um sich beim Durchschütteln unter Freilegung einer von neuem reagirenden Natriumfläche abzulösen; dergestalt dauert die Reaktion unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung fort. Häufig und namentlich in den Fällen mit unbefriedigendem Endergebnisse folgt der Bildung des blauen Körpers keine Ausscheidung von Halogennatrium; die Reaktion bleibt Stunden und selbst Tage lang stehen. Wird nun erwärmt, so tritt in höherer Temperatur (bis zu 150°) die Halogennatriumbildung, mitunter ganz plötzlich, ein, von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet; dabei wird in der Regel die Ausbeute mangelhaft. Man muss also in diesen blauen Substanzen ein wesentliches Zwischenprodukt des Prozesses erblicken. Verläuft die Umsetzung in der angedeuteten Weise ohne äussere Wärmezufuhr regelmässig zu Ende, so ist die

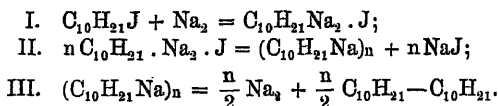
Ausbeute gut; ist Erwärmung nöthig, um sie über die erste Phase hinauszuführen, so sind Unregelmässigkeiten durch plötzliche hohe Temperatur im Innern kaum zu vermeiden, und das Ergebniss wird schlecht.

Vielleicht besteht eine Analogie zwischen der Wirkungsweise des Zinks und des Natriums.

Bekanntlich lassen sich auch einige Kohlenwasserstoffe aus Halogenalkylen mittels Zink darstellen; die dabei stattfindenden Umsetzungen werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

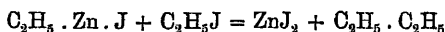


Unter Annahme des entsprechenden Verlaufes bei Anwendung von Natrium wäre zu schreiben:

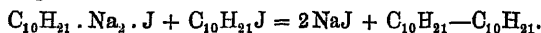


(Krafft, B. 21, 3181.)

In Uebereinstimmung mit Beobachtungen über das Verhalten der Zinkalkylhalogene erscheint auch die Ersetzung der Gleichungen II und III durch die nachstehende statthaft:



und dementsprechend:



blaufärbtes Zwischenprodukt.

Die gründliche Durchforschung des Gebietes der WURTZ-FITTE'schen Synthese gestattet die Aufstellung einer Reihe von Regeln.

1. Unter sonst gleichen Umständen reagiren die Jodide am leichtesten, die Chloride am wenigsten leicht.

2. Von Monohalogenderivaten sind solche der aromatischen Reihe und aus der Fettreihe die primären gesättigten und ungesättigten durchweg reaktionsfähig; wenig geeignet dagegen sind die sekundären und noch weniger die tertiären Halogenverbindungen; Polyhalogenderivate liefern nur ausnahmsweise brauchbare Ergebnisse.

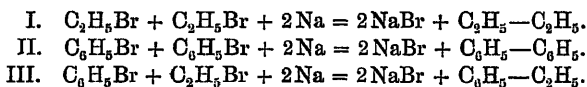
3. Die Reaktion verläuft um so glatter, je höher (bis zu einer noch nicht ermittelten Grenze) das Molekulargewicht des angewandten Halogenalkyls ist.

4. Die Einführung eines primären Alkoholradikals in das Benzol gelingt stets; ebenso die Einführung eines zweiten Radikals in Parastellung zum ersten; dagegen lässt die Methode für die Glieder der Orthoreihe und noch mehr für die Glieder der Metareihe zu wünschen übrig, ja sie ist am Anfange der homologen Reihen manchmal ganz unbrauchbar.

Gewöhnlich werden die Halogenverbindungen mit dem zweibis dreifachen Volum eines indifferenten Lösungsmittels verdünnt: als solche eignen sich Aether, Petroläther, Benzol, Toluol etc. Bemerkenswerth ist, dass durch Petroläther und Benzol die Reaktion sehr verlangsamt wird, während Aether sie wenig hemmt oder selbst beschleunigt und trotzdem den Zweck des Verdünnungsmittels, sie in gleichmässigem Gange zu erhalten, gut erfüllt. Selbstverständlich muss alles Material sorgfältig getrocknet sein; denn jede Spur Wasser entwickelt mit dem Natrium Wasserstoff, welcher im Entstehungszustande die Halogenverbindungen reducirt und dadurch Verluste verursacht. Das Trocknen der Halogenverbindungen macht keine Schwierigkeiten; beim Aether erreicht man dies bequem durch einen Kunstgriff: käuflicher Aether wird mit viel Chlorcalcium in Berührung gelassen, dann auf dem Wasserbade abdestillirt; vom Destillate giebt man die benöthigte Menge in den Kolben, worin die Synthese ausgeführt werden soll, und trägt so lange von Zeit zu Zeit ein Stückchen blankes Natrium ein, als dadurch noch eine Wasserstoffentwicklung entsteht; wenn dies nicht mehr der Fall ist, so wird das Reaktionsmaterial eingefüllt. Das Natrium muss sorgfältig von der oberflächlichen Kruste gereinigt und in dünne Scheiben zerschnitten sein; gewöhnlich nimmt man das Anderthalbfache der berechneten Menge. Meist ist die Wärmeentwicklung während der Reaktion so beträchtlich, dass nicht bloß ein Rückflusskühler aufgesetzt, sondern auch der Kolben von vornherein durch kaltes Wasser gekühlt werden muss. Selbst wenn unter diesen Umständen die Reaktion lange nicht eintritt, so ist doch das Abwarten im Allgemeinen der Beschleunigung durch Zusatz von etwas Essigester oder durch Wärmezufuhr vorzuziehen, weil man, namentlich im letzteren Falle, die einmal begonnene und in wenig Augenblicken heftig gewordene Reaktion nicht mehr in seine Gewalt bekommt und

fast stets schlechte Ausbeuten erzielt. Bei Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkt unter  $140^{\circ}$  liegt, kann man nach dem Abtreiben des Aethers die Destillation aus dem Reaktionsgefässe unmittelbar ausführen, indem man die Gasflamme stetig um den Kolben herumbewegt: gewöhnlich jedoch ist es zweckmässig, die Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäss abzugliessen, den Rückstand mit einem geeigneten Lösungsmittel (Aether, Benzol) auszuziehen und die vereinigten Lösungen fraktionirt zu destilliren. Manchmal ist fraktionirte Destillation über Natrium erforderlich.

In den Fällen, wo die Methode, den oben angegebenen Regeln entsprechend, geeignet ist, liefert sie befriedigende Ausbeuten, häufig  $50\%$ — $80\%$  der berechneten Menge; ein Umstand darf bei Beurtheilung des Verfahrens in dieser Hinsicht nicht ausser Acht gelassen werden: wenn zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste zusammengeschweisst werden sollen, sind die Bedingungen für die Bildung dreier Kohlenwasserstoffe, auch bei ganz glattem Verlaufe der Synthese, gegeben. Bei der Darstellung des Aethylbenzols z. B. aus Brombenzol und Aethylchlorid entstehen n-Butan, Diphenyl und Aethylbenzol gemäss den Gleichungen:



Welche der drei Umsetzungen überwiegt, hängt von den Versuchsbedingungen ab, die vor allem so zu gestalten sind, dass die leichter angreifbare Halogenverbindung — hier das Aethylbromid — im Ueberschusse vorhanden ist, damit nicht aus Mangel daran im weiteren Verlauf des Prozesses die Umsetzung II überwiegt. Sobald der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zweier Halogenverbindungen beträchtlich ist, tritt naturgemäss die Bildung des aus den beiden Radikalen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffes zurück zu Gunsten der durch die Vereinigung zweier gleichen Reste entstehenden, welche unter allem Umständen Hauptprodukte werden.

Für das Studium der Kohlenwasserstoffe ist die WURTZ-FITTING'sche Synthese von grundlegender Bedeutung gewesen; sie ist auch heute noch der beste Weg zur Darstellung zahl-

reicher Kohlenwasserstoffe aus der Fettreihe und aus der Gruppe des Diphenyls; auf dem Gebiete der fettaromatischen Kohlenwasserstoffe dagegen hat die Synthese von FRIEDEL-CRAFTS sie vielfach verdrängt. (Siehe Abschnitt VI: Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff.)

Zur Erleichterung der Uebersicht findet sich das massenhafte Material in folgende Gruppen eingeordnet:

Verknüpfung von Alkoholradikalen, Darstellung von gesättigten (I) und von ungesättigten Fettkohlenwasserstoffen (II).

Verknüpfung von aromatischen Resten, Darstellung von Diphenyl und seinen Homologen (III).

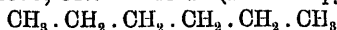
Verknüpfung von fetten und aromatischen Resten, Darstellung von gesättigten (IV) und ungesättigten (V) fettaromatischen (conjugirten) Kohlenwasserstoffen. Darstellung von Abkömmlingen des Thiophens (VI).

## I. Synthese gesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

*Buckeisen, Wanklyn, A. 116, 330.* Aus Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  durch Einwirkung von Natrium oder Kalium Aethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  neben Methan  $\text{CH}_4$  und Aethylen  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ .

*Löwig, Scholz, J. 1860, 397, Anm. (3).* Feingeriebenes Natriumamalgam erzeugt unter Selbsterwärmung aus Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  n-Butan  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ .

*Berthelot, J. 1867, 345.* n-Hexan (Di-n-Propyl)



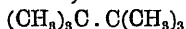
aus n-Propyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Natrium.

*Schorlemmer, \*A. 144, 184.* Isopropyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  wird für sich allein selbst beim Erwärmen von Natrium nicht angegriffen; in ätherischer Lösung dagegen liefert es unter Selbsterwärmung s-Tetramethyläthan (Diisopropyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  neben Propan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und Propylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ .

*Schorlemmer, A. 161, 280.* n-Oktan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  aus n-Butyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ .

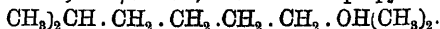
*Wurtz, J. 1855, 573; A. 96, 365.* s-Diisopropyläthan (Diisobutyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  aus Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Natrium; mit Kalium verläuft die Reaktion zu stürmisch.

*Chrapowicki, Lwow, J. 1881, 351.* Hexamethyläthan



aus tertiärem Butyljodid  $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$  und Natrium.

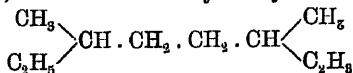
*Wurtz, J. 1855, 573; A. 96, 365.* s-Diisopropyl-n-Butan



(Diisoamyl) aus Isoamyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ .

*Grimshaw, B. 10, 1602,* gewinnt denselben Kohlenwasserstoff durch 6stündiges Erhitzen von Isoamylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (6 Th.) mit Natrium (1 Th.) auf  $140^\circ - 160^\circ$ .

*Just*, \*A. 220, 155. *s*- $\omega$ -Dimethyldiäthyl-*n*-Butan



durch Erwärmung von aktivem Amyljodid  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  mit Natrium ohne Verdünnungsmittel im Wasserbade; Ausbeute gut.

*Sorabji*, B. 18, R 141; *Krafft*, B. 19, 2223. *n*-Tetradekan (Di-*n*-Heptyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$  aus *n*-Heptyljodid in ätherischer Lösung; Ausbeute gut.

*Zincke*, A. 152, 16; *Krafft*, B. 19, 2222. *n*-Hexadekan (Di-*n*-Oktyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$  in guter Ausbeute aus *n*-Oktyljodid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{J}$  in ätherischer oder benzolischer Lösung.

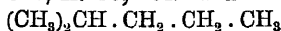
*Krafft*, B. 19, 2220. In gleicher Weise *n*-Oktadekan (Di-*n*-Nonyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$  aus *n*-Nonyljodid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{J}$ .

*Krafft*, B. 19, 2219. Ebenso leicht *n*-Eikosan (Di-*n*-Decyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$  aus *n*-Decyljodid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{J}$ .

*Sorabji*, B. 18, R 141; *V. Meyer*, B. 19, 641 Anm.; *Krafft*, B. 19, 2218. Ebenso Dicetyl, *n*-Dotriakontan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$  aus Cetyljodid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{J}$ ; Ausbeute fast quantitativ.

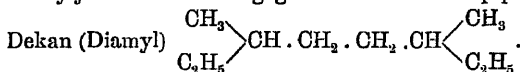
*Hell, Hägele*, \*B. 22, 503. Dimyricyl (Hexacontan)  $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$  entsteht in befriedigender Ausbeute, wenn Myricyljodid  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{J}$  ohne Zusatz eines Lösungsmittels mit Kalium oder Natrium auf  $130^\circ$ – $140^\circ$  erwärmt wird.

*Wurtz*, J. 1855, 574; A. 96, 364. *a*- $\omega$ -Dimethyl-*n*-Butan



aus einem Gemisch von Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Äthyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels.

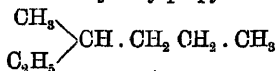
*Just*, A. 220, 150. Aus einem Gemisch von aktivem Amyljodid  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  bilden sich unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nur Spuren von Methylamyl; das meiste Methyljodid bleibt unangegriffen und als Hauptprodukt erhält man das



*Wurtz*, J. 1855, 574; A. 96, 364. *a*- $\omega$ -Dimethyl-*n*-Pentan (Äthyl-Isoamyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  aus Isoamyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Äthyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ .

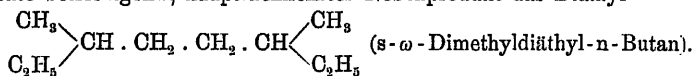
*Grimshaw*, \*A. 166, 165. Aus 150 g Äthylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , 150 g Isoamylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und der berechneten Menge Natrium erhält man, wenn das Gemisch am Rückflusskühler anfänglich auf  $20^\circ$ – $25^\circ$ , schliesslich auf  $100^\circ$  erwärmt wird, 77–92 g *a*- $\omega$ -Dimethyl-*n*-Pentan (Äthyl-Isoamyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und 8–30 g *s*-Diisopropyl-*n*-Butan (Diisoamyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

*Just*, \*A. 220, 153. Methyläthylpropylmethan



aus aktivem Amyljodid  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Aethyljodid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$ ;

ohne Zusatz eines Lösungsmittels sehr kräftige Reaktion, welche einen guten Rückflusskühler erfordert; in einen grossen, in lauem Wasser stehenden Kolben werden jeweils 40 g Amyljodid, 30 g Aethyljodid und 10 g Natrium auf einmal eingetragen; nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird wiederum ein solches Gemenge zugegeben u. s. w. Ausbeute befriedigend; hauptsächlichstes Nebenprodukt das Diamyl

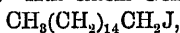


Schorlemmer, A. 144, 188. In ätherischer Lösung erhält man aus einem Gemisch von Isoamyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Isopropyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  unter heftiger Reaktion s-ω-Tetramethyl-n-Butan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , neben Propan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Propylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ , s-Tetramethyläthan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und s-Diisopropyl-n-Butan (Diisoamyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Wurtz, J. 1855, 573; A. 96, 364. s-Diisopropyl-n-Propan (Isobutyl-Isamyl)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  aus Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und Isoamyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ .

Lachowicz, \*A. 220, 179. n-Dekan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$  aus Aethylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und n-Oktylbromid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Br}$ . Die Ausbeute beträgt auch unter den günstigsten, genau beschriebenen, Verhältnissen nur 10% der berechneten Menge, da das Aethylbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur, das Oktylbromid dagegen erst in der Wärme vom Natrium angegriffen wird; es entsteht deshalb anfänglich sehr viel Butan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und in Folge dessen später, wenn die Reaktion heftiger wird, viel n-Hexadekan (Dioktyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ .

Sorajji, B. 18, R 141. Aus einem Gemische von Cetyljodid



Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Aether n-Oktodekan (Aethyl-Cetyl)



neben viel n-Dotriakontan (Dicetyl)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$ .

## II. Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Berthelot, Luca, A. 100, 361. Aus Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  (100 g) und Natrium beim Erwärmen am Rückflusskühler Diallyl



Przybytek (Scheschukow), \*B. 20, 3240. Die Umsetzung zwischen Natrium und einer ätherischen Lösung von Isobutenylchlorid

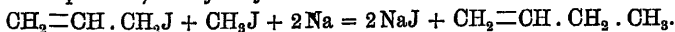


bedarf 2—3 Monate Zeit, liefert aber 81% der berechneten Menge an Diisobutenyl  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

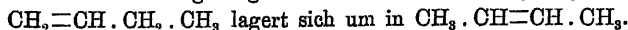
Przybytek, \*B. 21, R 709. Aus Isokrotylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHBr}$  neben Isobutylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  Diisokrotyl  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

Wurtz, A. 144, 235. Durch Erhitzen eines Gemenges von Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  und Jodallyl  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  mit Natrium erhält man ausser etwas α-Butylen (Aethyläthylen)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$  und γ-Butylen (α-Dimethyläthylen)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  hauptsächlich β-Butylen (s-Dimethyl-

äthylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Erklärung: Zuerst bildet sich das normale Reaktionsprodukt, Aethyläthylen:



Durch molekulare Umlagerung entsteht daraus s-Dimethyläthylen:

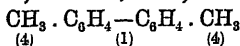


### III. Synthese von Diphenyl und seinen Homologen.

*Riche*, A. 121, 358, beobachtet bei der Einwirkung von Natrium auf Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  und auf Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  überwiegend Rückbildung von Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , woran wohl ein Feuchtigkeitsgehalt des Materials die Schuld trägt.

*Fittig*, A. 121, 363. 132, 202. Darstellung von Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  in ätherischer Lösung und Natrium.

(*Fittig*, A. 139, 178.) *Zincke*, B. 4, 396. p-Ditoly



in unbefriedigender Ausbeute durch Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  in ätherischer Lösung.

(*Fittig*, A. 139, 178.)

*Louguinine*, B. 4, 514. Die Ausbeute an p-Ditoly wird etwas erhöht, wenn man als Verdünnungsmittel Petroläther statt Aether verwendet; aus 200 g  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  10 g p-Ditoly  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ,

3 g eines flüssigen Ditoly und eine grosse Menge hochsiedender Kondensationsprodukte.

*Barbier*, J. 1876, 418. Phenyl-o-Toly  $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \underset{(2)}{\text{CH}_3}$  aus einem Gemisch von Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und o-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ .

*Carnelley*, J. 1876, 419. Analog Phenyl-p-Toly  $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \underset{(4)}{\text{CH}_3}$  aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ .

*Fittig*, A. 147, 88. Ein Dixylyl  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  aus Chlorxylo  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ .

*Wislicenus*, *Riese*, A. 164, 164. p-Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  wird in (1,4) ätherischer Lösung vom Natrium nur sehr langsam angegriffen; es entstehen geringe Mengen von Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und von Diphenylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; von letzterem Körper bildet sich etwas mehr aus einem Gemisch von p-Dibrombenzol und Brombenzol. Auf eine benzolische Lösung von p-Dibrombenzol wirkt Natrium sogar beim Sieden gar nicht ein, und beim Zusammenschmelzen ohne Lösungsmittel findet unter Erglühen der Masse völlige Verkohlung statt.

*Fittig*, A. 132, 205. Aus Dibromdiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$  lässt sich durch Natrium das Brom nicht herausnehmen.

### IV. Synthese von gesättigten fettaromatischen (conjugirten) Kohlenwasserstoffen.

*Fittig*, *Tollens*, \*A. 131, 304. Aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  in ätherischer Lösung gute Ausbeute an Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .



*Jannasch, Hübner*, \*A. 170, 119. o-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  wird mit dem gleichen Volum Benzol verdünnt und mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  sowie dem 8fachen der berechneten Menge Natrium versetzt; bei guter Kühlung erfordert die Umsetzung zwei Tage und liefert aus 475 g o-Bromtoluol 52 g o-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  neben Spuren von Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Wroblewsky*, \*A. 192, 197. Aus m-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  lässt sich gar kein m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , aus m-Jodtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  nur eine sehr geringe Menge gewinnen.

*Fittig, Glinzer*, A. 136, 303. p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  aus p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  in ätherischer Lösung; der starken Selbsterwärmung wegen gute Kühlung nöthig; Ausbeute befriedigend.

*Fittig, Tollens*, \*A. 131, 310. *Fittig, König*, \*A. 144, 277. Aethylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Aethylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in ätherischer Lösung; gute Kühlung erforderlich; wenn man von Aethylbromid  $\frac{1}{4}$  und von Natrium die Hälfte mehr als die berechnete Menge anwendet, so beträgt die (auf Brombenzol berechnete) Ausbeute 60% bis 70% der Theorie; Rückbildung von Benzol findet gar nicht, Bildung von Diphenyl nur spurenweise statt.

*Jacobsen, Deike*, B. 20, 904. Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von v-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  in ätherischer Lösung verläuft sehr langsam, führt aber zu einer befriedigenden Ausbeute an v-Trimethylbenzol (Hemimellithol)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$ .

*Wroblewsky*, A. 192, 216. Aus s-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Jodmethyl oder Brommethyl in ätherischer Lösung sehr schlechte Ausbeute an s-Trimethylbenzol (Mesitylen)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$ .

*Fittig, Ernst*, A. 139, 186. *Fittig, Laubinger*, A. 151, 258. a-Trimethylbenzol (Pseudocumol)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$  in sehr guter Ausbeute aus a-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Methyljodid.

*Fittig, Jannasch*, A. 151, 286. Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$  bildet sich auch ziemlich glatt aus Brom-p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Methyljodid.

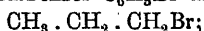
*Wroblewsky*, A. 192, 198. m-Methyläthylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  aus m-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Aethylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in ätherischer Lösung.

*Fittig, Glinzer*, A. 136, 312. p-Methyläthylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  aus p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ; Kühlung mit Eis nothwendig.

*Fittig, Schöffler, König, A. 149, 324.* n-Propylbenzol



in guter Ausbeute aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und n-Propylbromid



Isopropyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  reagiert nicht analog, sondern bleibt grösstentheils unverändert, während neben rückgebildetem Benzol hauptsächlich Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entsteht.

*Jacobsen, \*B. 8, 1260.* Wenn Natriumscheiben in Isopropyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$  eingetragen werden und darüber eine ätherische Lösung der äquivalenten Menge Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  geschichtet wird, dann tritt eine langsame Reaktion ein, welche nach 4 Tagen durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird; Ausbeute an Isopropylbenzol (Cumol)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  gering; viel Isopropyljodid bleibt unverändert, das Brombenzol wird überwiegend in Diphenyl verwandelt.

*Jacobsen, \*B. 21, 2828.* v-Brompseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$  (50 g)



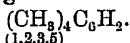
liefert, mit Methyljodid in ätherischer Lösung und Natrium behandelt, ziemlich glatt v-Tetramethylbenzol (Prenhtol)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  (19 g).



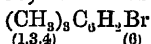
*Jannasch, \*B. 8, 356. Jannasch, Bielefeldt, A. 198, 380.* Brommesitylen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$  (25 g), Methyljodid (40 g) und Natrium (14 g)



werden unter Zusatz von Benzol (25 g) im Oelbade am Rückflusskühler rasch, schliesslich bis auf  $180^\circ$  (im Bade) erwärmt; die Fortsetzung des Kühlrohrs taucht in Quecksilber ein, so dass die Reaktion unter einem gewissen Drucke vor sich geht; man gewinnt aus 500 g Mesitylen (in Bromid verwandelt) 100–150 g reines a-Tetramethylbenzol (Isodurol)



*Fittig, Jannasch, J. 1870, 537.* Aus s-Brompseudocumol



und Methyljodid s-Tetramethylbenzol (Durol)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ . Siehe auch *Gattermann, \*A. 244, 56.*



*Fittig, Ernst, A. 139, 192.* a-Aethyl-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  in mässiger Ausbeute aus a-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Aethylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .



*Wroblewsky, A. 192, 216.* Aus s-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Bromäthyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  s-Dimethyläthylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; Ausbeute mässig.



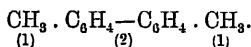
*Fittig, König, A. 144, 285.* p-Diäthylbenzol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$  entsteht in heftiger Reaktion aus p-Bromäthylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Aethylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; Ausbeute gering.



*Claus, Hansen, B. 13, 897.* Aus o-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  (o-Chlortoluol reagiert nicht) und n-Propylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  in ätherischer



Lösung bei gewöhnlicher Temperatur o-Methylpropylbenzol (o-Cymol)  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  neben n-Hexan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  und o-Ditolyl  
 (1) (2)



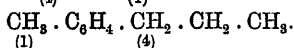
Claus, Stüsser, B. 13, 899. Ebenso, nur Kühlung mit Eis erforderlich,  
 aus m-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und n-Propylbromid  
 (1) (3)

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  m-Methylpropylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  
 (1) (3)

Fittig, Schäffer, König, A. 149, 334. p-Methylpropylbenzol (Cymol)  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 (1) (4)

entsteht nicht ganz glatt aus p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und n-Propyl-  
 bromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .  
 (1) (4)

Jacobsen, \*B. 11, 2050, lässt ein Gemisch aus 50 g p-Bromtoluol,  
 50 g n-Propyljodid, 40 g Aether und 25 g Natrium 4–5 Stunden unter  
 Kühlung auf 0°–5° stehen und erhält neben etwas Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$   
 und p-Ditolyl  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  2 g p-Methylpropylbenzol (Cymol)  
 (1) (4)



Jacobsen, \*B. 12, 430. p-Bromeumol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Methyl-  
 (1) (4)

jodid setzen sich in ätherischer Lösung bei guter Kühlung ziemlich glatt  
 mit Natrium um; man gewinnt aus 100 g p-Bromeumol 19 g p-Methyl-  
 isopropylbenzol (Isocymol)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .  
 (1) (4)

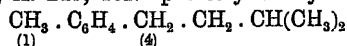
Ballino, B. 10, 296. Aus einem mit Benzol verdünnten Gemisch  
 von Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und n-Butylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  er-  
 hält man bei Erwärmung auf dem Wasserbade n-Butylbenzol



Wreden, Znatowicz, B. 9, 1606. Aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  
 Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  in benzolischer Lösung erhält man 20%  
 der berechneten Menge an Isobutylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; siehe  
 auch Riess, B. 3, 779.

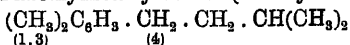
Fittig, Tollens, \*A. 131, 313. Schramm, A. 218, 388. 34% der  
 berechneten Menge an Isoamylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus  
 Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Isoamylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  in  
 ätherischer Lösung.

Fittig, Bigot, A. 141, 162. p-Methylisoamylbenzol

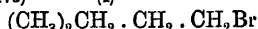


in guter Ausbeute aus einem mit Aether verdünnten Gemisch von  
 p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  und Isoamylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .  
 (1) (4)

S. 168. a-m-Dimethylisoamylbenzol (Isoamyl-m-Xylol)

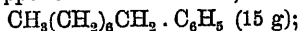


aus a-Brom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  und Isoamylbromid  
 (1.3) (4)



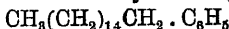
in ätherischer Lösung.

v. Schweinitz, \*B. 19, 641. Ahrens, B. 19, 2718. Aus Brombenzol  $C_6H_5Br$  (24 g), n-Oktylbromid  $CH_3(CH_2)_6CH_2Br$  (31 g) und Natrium (11 g), vermisch mit dem doppelten Volum Aether, n-Oktylbenzol



die Umsetzung dauert bei Zimmerwärme einen Tag.

Krafft, B. 19, 2983. n-Hexadecylbenzol (Cetylbenzol)



in guter Ausbeute aus Jodbenzol  $C_6H_5J$  und Cetyljodid  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2J$ .

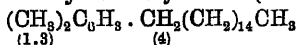
Krafft, Göttig, \*B. 21, 3181. 34 g o-Bromtoluol  $CH_3 \cdot C_6H_4Br$  und

48 g Cetyljodid  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2J$  werden mit 10 g Natrium versetzt; dieses bedeckt sich bei Zimmerwärme mit einer tiefblauen Kruste; weitere Einwirkung erfolgt erst beim Erwärmen auf  $140^\circ$ , wobei eine heftige Endreaktion mit Selbsterhitzung bis auf  $200^\circ$  eintritt; Ausbeute an o-Methylhexadecylbenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(CH_2)_{14}CH_3$  mangelhaft.

S. 3182. Entsprechend bildet sich aus m-Bromtoluol  $CH_3 \cdot C_6H_4Br$  und Cetyljodid m-Methylhexadecylbenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(CH_2)_{14}CH_3$ ; Ausbeute ebenfalls mangelhaft, aber immerhin besser, als sie sonst bei Metaderivaten, namentlich in den Anfangsgliedern der Reihe, zu sein pflegt.

S. 3182. Analog aus p-Bromtoluol  $CH_3 \cdot C_6H_4Br$  und Cetyljodid p-Methylhexadecylbenzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(CH_2)_{14}CH_3$ ; die Reaktion erfolgt viel leichter und die Ausbeute ist viel besser als bei den beiden stellungsisomeren Verbindungen.

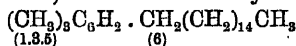
S. 3184. a-m-Dimethylhexadecylbenzol (a-Cetyl-m-Xylol)



aus a-Brom-m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_3Br$  und Cetyljodid.

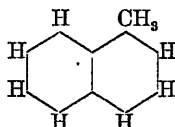
Krafft, B. 19, 2983. n-Oktodecylbenzol  $CH_3(CH_2)_{16}CH_2 \cdot C_6H_5$  aus Jodbenzol  $C_6H_5J$  und n-Oktodecyljodid  $CH_3(CH_2)_{16}CH_2J$ ; Ausbeute 80% der Theorie; der Kohlenwasserstoff ist leicht zu reinigen durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit Weingeist.

Krafft, Göttig, B. 21, 3184. m-Trimethylhexadecylbenzol

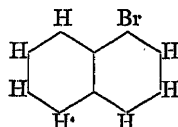


aus Brommesitylen  $(CH_3)_3C_6H_2Br$  und Cetyljodid  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2J$ .

Fittig, Remsen, A. 155, 114.  $\alpha$ -Methylnaphtalin

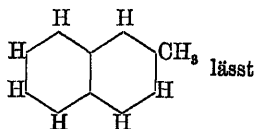


aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin

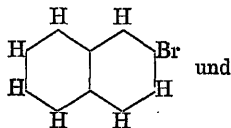


und Methyljodid  $CH_3J$ ; Ausbeute gering und Reinigung sehr schwer, weil das zurückgebildete Naphtalin das methylierte überwiegt.

*Brunel*, B. 17, 1179.  $\beta$ -Methylnaphtalin



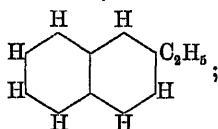
sich nicht darstellen aus  $\beta$ -Bromnaphtalin



Methyljodid.

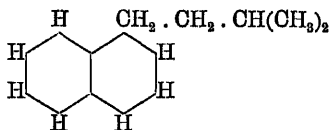
*Fittig*, *Remsen*, A. 155, 118. *Carnelutti*, B. 13, 1671.  $\alpha$ -Aethylnaphtalin  $\alpha$ -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin  $\alpha$ -BrC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> und Aethylbromid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br; 100 g Bromnaphtalin liefern 15–20 g reines  $\alpha$ -Aethylnaphtalin.

*Brunel*, \*B. 17, 1179. Ein Gemisch von  $\beta$ -Bromnaphtalin  $\beta$ -BrC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> und Aethylbromid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br giebt beim Erwärmen mit Natrium am Rückflusskühler eine gute Ausbeute an  $\beta$ -Aethylnaphtalin

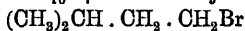


aus 24 g  $\beta$ -Bromnaphtalin 13 g  $\beta$ -Aethylnaphtalin.

*Leone*, B. 15, 2236 R.  $\alpha$ -Isoamylnaphtalin



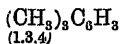
aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin  $\alpha$ -BrC<sub>10</sub>H<sub>7</sub> und Isoamylbromid



in ätherischer Lösung.

*V. Meyer*, B. 3, 753. *Jannasch*, \*B. 10, 1356. p-Xylol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>(1.4)</sup> (80%—50% der berechneten Menge) erhält man, wenn p-Dibrombenzol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (50 g), Methyljodid CH<sub>3</sub>J (80 g) und Natrium (25 g), verdünnt<sup>(1.4)</sup> mit dem gleichen Volum Aether, bei gewöhnlicher Temperatur sich umsetzen.

*Jannasch*, A. 176, 286. Pseudocumol (a-Trimethylbenzol)



bildet sich beim Kochen einer benzolischen Lösung von a-m-Dibromtoluol CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br und Jodmethyl CH<sub>3</sub>J mit Natrium; Ausbeute mangelhaft;<sup>(4)</sup> Pseudocumol aus 90 g Dibromtoluol<sup>(1.3)</sup>

*Jacobsen*, B. 21, 2827. Aus *v*-Dibrom-*m*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  <sup>(1.3)</sup><sub>(2.4)</sub> und Jodmethyl in ätherischer Lösung *v*-Tetramethylbenzol (Prehnitrol)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ ; daneben Spuren von zurückgebildetem *m*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.3.4)</sup><sub>(1.5)</sub> und erhebliche Mengen *a*-Trimethylbenzol (Pseudocumol)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$  <sup>(1.3.4)</sup>.

*Jacobsen*, B. 17, 2377. *v*-Dibrom-*o*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  <sup>(1.2)</sup><sub>(3.4)</sub> wird von Natrium, selbst auf Zusatz von etwas Essigester, kaum angegriffen und liefert mit Jodmethyl neben sehr geringen Mengen *o*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.2)</sup> und Hemimellithol (*v*-Trimethylbenzol)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$  <sup>(1.2.3)</sup> nur Spuren eines höher siedenden Kohlenwasserstoffes; aus *s*-*o*-Dibrom-*o*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  <sup>(1.2)</sup><sub>(4.5)</sub> und Jodmethyl entsteht *s*-Tetramethylbenzol (Durol)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  <sup>(1.2.4.5)</sup> zugleich mit geringen Mengen Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$  <sup>(1.2.4)</sup> und *o*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.2)</sup>.

*Jannasch*, B. 7, 698. *Jannasch*, *Gissmann*, \*A. 216, 202. *s*-*m*-Dibrom-*m*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  <sup>(1.2)</sup><sub>(4.6)</sub> und Methyljodid, in benzolischer Lösung mit Natrium erwärmt, liefert *s*-Tetramethylbenzol (Durol)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ ; aus 500 g Dibromxylol 20—25 g Durol. <sup>(1.3.4.6)</sup>

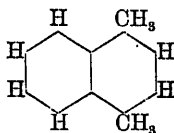
*Jannasch*, B. 10, 1357. Aus *p*-Dibrom-*p*-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  <sup>(1.4)</sup><sub>(2.5)</sub> (25 g), Methyljodid (40 g) und Natrium (11 g), ohne Verdünnungsmittel auf dem Wasserbade erwärmt, erhält man Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  <sup>(1.2.4.5) (3 g).</sup>

*Voswinkel*, B. 21, 3499. Aus *o*-Dichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  <sup>(1.2)</sup> und Äthylbromid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  *o*-Diäthylbenzol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.2)</sup>; es entstehen aus 300 g Dichlorbenzol nur 25 g rohen, bei 180°—185° siedenden Kohlenwasserstoffes.

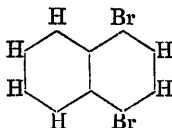
*Jannasch*, *Aschenbrandt*, \*A. 216, 212. *p*-Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  <sup>(1.4)</sup> und Jodäthyl oder Bromäthyl geben in ätherischer Lösung nur sehr mangelhafte Ausbeute an *p*-Diäthylbenzol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.4)</sup>; besser wird ein Gemisch aus 25 g *p*-Dibrombenzol, 50 g Jodäthyl, 15 g Natrium und 20 g Benzol 1½ Tage sich selbst überlassen und dann nach Zusatz von weiteren 10 g Jodäthyl allmählich bis auf 150° erwärmt; so gewinnt man aus 150 g Dibrombenzol 15—16 g reines *p*-Diäthylbenzol.

*Jannasch*, *Körner*, \*A. 216, 223. In ganz analoger Weise lässt sich aus *p* Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  <sup>(1.4)</sup> und *n*-Propylbromid  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  (das *n*-Propyljodid reagiert erst in der Wärme und liefert ein schlechtes Ergebniss) *p*-*n*-Dipropylbenzol  $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.4)</sup> darstellen; Ausbeute: 11 g reines Dipropylbenzol aus 150 g Dibrombenzol.

Moro, B. 13, 1517. Giovanozzi, B. 15, 1577 R.  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dimethylnaphtalin

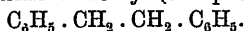


erhält man durch Erwärmung einer Toluollösung von  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dibromnaphtalin

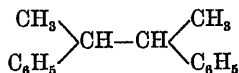


und stark überschüssigem Methyljodid mit Natrium am Rückflusskühler.

Canizzaro, Rossi, A. 121, 250. Fittig, Stelling, A. 137, 258. Eine Lösung von Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  in Benzol oder Toluol liefert beim Erwärmen mit Natrium Dibenzyl (s-Diphenyläthan)

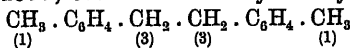


Engler, Bethke, B. 7, 1127. s-Dimethyldiphenyläthan



aus Phenylchloräthyl  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$  oder Phenylbromäthyl mit Natrium.

Vollrath, J. 1866, 606. s-m-Dimethyldibenzyl

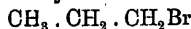


aus m-Xylylchlorid (m-Tolylchlorid)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$

Canizzaro; Rossi, A. 121, 251. Aus Cumylchlorid  
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$

Dicumyl  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$

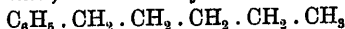
Radziszewski, \*B. 9, 261. Wenn äquivalente Mengen Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  oder Benzylbromid und n-Propylbromid



ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels mit Natrium erwärmt werden, so bildet sich fast quantitativ n-Butylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

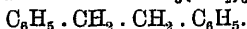
Aronheim, Köhler, B. 8, 509. Aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  und Isopropyljodid  $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$  in ätherischer Lösung Isobutylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  neben s-Tetramethyläthan  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$  und Dibenzyl  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Schramm, A. 218, 388. n-Amylbenzol



durch Umsetzung äquivalenter Mengen Benzylbromid  $C_6H_5 \cdot CH_2Br$ ,

n-Butylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  und Natrium; Kühlung mit Wasser erforderlich; daneben etwas n-Oktan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  und Dibenzyl



*Aronheim*, A. 171, 223. *Schramm*, A. 218, 591. Als Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  oder Benzylbromid und Isoamylbromid

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  Isohexylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

*Jacobsen*, B. 8, 1260. Isopropylbenzol (Cumol)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  bildet sich nicht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  und Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$ .

*Jackson*, *White*, B. 12, 1965. Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  mit Natrium entstehen Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ,

Anthracendihydrür  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Phenanthren  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \\ | \quad || \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \end{array}$ .

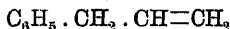
*Spitzer*, A. 197, 133. Aus Camphendichlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$  und Äthyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  entsteht durch Natrium Äthylcamphen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  neben Camphen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

S. 135. Aus Camphendichlorid und Isobutyljodid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  Isobutylcamphen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

V. Synthese ungesättigter fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

*Limpricht*, A. 139, 318. Natrium erzeugt aus Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  Stilben (s-Diphenyläthylen)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

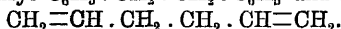
*Tollens*, *Wagner*, B. 5, 806. Aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  kann mit Natrium kein reines Allylbenzol



gewonnen werden.

*Aronheim*, *Baswitz*, B. 8, 508. Aus einem Gemisch von Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Vinylbromid  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$  entsteht kein Allylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ , sondern nur Dibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Butin (Crotonylen)  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ .

*Aronheim*, \*A. 171, 225. Eine ätherische Lösung von Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  liefert mit einem grossen Ueberschusse an Natrium 20%—28% der berechneten Menge Phenylbutylen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ ; gleichzeitig entstehen erhebliche Mengen Dibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Diallyl

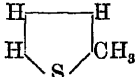


*Aronheim*, \*B. 9, 1790. Aus m-Xylylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , in Toluol gelöst, m-Methylphenylbutylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$  neben Dibenzyl und Diallyl; Ausbeute an Methylphenylbutylen 15%—20% der Theorie.

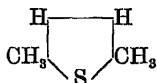
VI. Synthese von Thiophenderivaten. Fast durchweg hat es sich bewährt, bei der Darstellung von Thiophenverbindungen



die bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen erprobten Versuchsbedingungen bis in die Einzelheiten beizubehalten.

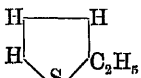
V. Meyer, Kreis, \*B. 17, 1562. Aus  $\beta$ -Jodthiophen  $\beta$ -J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S und Jodmethyl  $\beta$ -Methylthiophen ( $\beta$ -Thiotolen) ; Umsetzung langsam, Ausbeute gut.

Ruffi, B. 20, 1746.  $\beta$ - $\beta$ -Dimethylthiophen ( $\beta$ - $\beta$ -Thioxen)



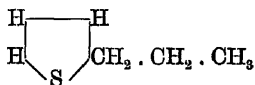
aus  $\beta$ -Jod- $\beta$ -Thiotolen  $\beta$ -J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S- $\beta$ -CH<sub>3</sub> und Jodmethyl in ätherischer Lösung; die Reaktion beginnt erst nach wochenlangem Stehen, vollendet sich dann aber mit befriedigendem Ergebnisse in wenigen Stunden.

Demuth, B. 19, 1858. Aus Jod- $\gamma$ -Thiotolen J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S- $\gamma$ -CH<sub>3</sub> und Jodmethyl ein  $\gamma$ -Thioxen CH<sub>3</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S- $\gamma$ -CH<sub>3</sub> in mangelhafter Ausbeute.

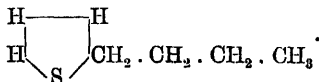
V. Meyer, Kreis, \*B. 17, 1560; Muhlert, B. 19, 633.  $\beta$ -Aethylthiophen  aus  $\beta$ -Jodthiophen  $\beta$ -J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S und Aethylbromid

genau nach der Vorschrift (von Fittig und König, A. 144, 278) für das Aethylbenzol; Ausbeute gut.


V. Meyer, Kreis, \*B. 17, 1561.  $\beta$ -n-Propylthiophen



aus  $\beta$ -Jodthiophen  $\beta$ -J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S und n-Propylbromid CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br; ebenso mit n-Butylbromid CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br  $\beta$ -n-Butylthiophen



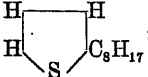
Zelinsky, B. 21, 1838. Aus Jodtrimethylthiophen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>4</sub>SJ und Methyljodid in ätherischer Lösung bei Zimmerwärme nur eine sehr ge-

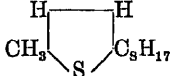
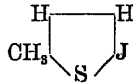
ringe Menge Tetramethylthiophen ; überwiegend wird

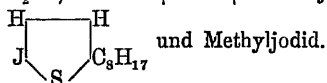
Trimethylthiophen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>4</sub>HS zurückgebildet.

Muhlert, \*B. 19, 633. Aus Jodäthylthiophen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S.J (20 g) und Jodäthyl (20 g) in sehr verdünnter ätherischer Lösung mit (6 g) Natrium etwa 3 g rohes Diäthylthiophen (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S; die Reaktion verläuft stürmisch und erfordert gute Kühlung.

v. Schweinitz, B. 19, 644. Aus  $\beta$ -Jodthiophen  $\beta$ -J.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S (50 g), n-Oktylbromid CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>Br (58 g) und Natrium (22 g), verdünnt

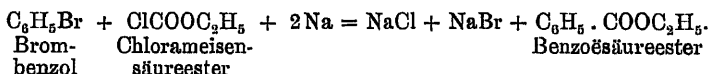
mit dem doppelten Volum Aether, in befriedigender Ausbeute  $\beta$ -Oktylthiophen ; dasselbe ist schwer von beigemengtem Dioktyl  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$  zu reinigen.

S. 648.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -n-Oktylthiophen  in normaler Reaktion sowohl aus  $\beta$ -Jod- $\beta$ -Thiotolen  und n-Oktylbromid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Br}$ , wie aus  $\beta$ -Jod- $\beta$ -n-Oktylthiophen



c. II. Synthese von Carbonsäureestern durch Halogenentziehung mittels Natrium: Synthese von WURTZ.

Natrium setzt sich mit einem Gemisch aus Halogenkohlenwasserstoff und Chlorameisensäureester im Sinne folgender Gleichung um:



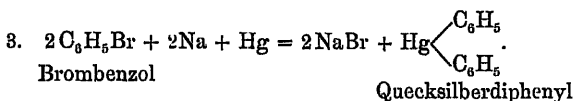
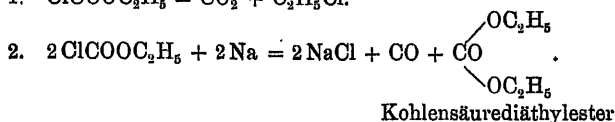
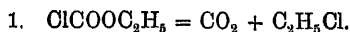
Carboxäthyl —  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  lagert sich also an die Stelle des weggenommenen Halogens, mittelbar gewinnt man aus einem Kohlenwasserstoff die Säure der nächsten höheren Reihe. Die Methode ist im Allgemeinen beschränkt auf im Kerne halogenisirte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und die entsprechenden Thiophenderivate. Im Durchschnitt bleiben die Ausbeuten unter 25 % der theoretischen; das Verfahren findet auch kaum Anwendung zur Darstellung grösserer Mengen einer Säure, sondern fast ausschliesslich zur einwurfsfreien Gewinnung kleiner Mengen Substanz von bestimmter Struktur behufs Lösung vonstellungsfragen; in dieser Hinsicht kommt ihm eine grosse Bedeutung zu. Die ersten Versuche von WURTZ zur Synthese von Säuren auf diesem Wege fallen in das Jahr 1869.

Für die praktische Ausführung gelten nachstehende Regeln:

Das Natrium wird in Form von Amalgam und stets im Ueberschusse angewandt; das Gemisch von überschüssigem

Chlorameisenester und Halogenkohlenwasserstoff wird mit dem Amalgam im Kochsalzbade — selten auf höhere Temperatur unter Druck — so lange erhitzt — mehrere Tage hindurch — bis neben dünnflüssigem Quecksilber eine feste, von öligem Säureester durchtränkte Salzmasse entstanden ist; dann lässt man auf einem lose verstopften Trichter das Quecksilber abtropfen, zieht die Salzmasse mit Aether aus, treibt den Aether ab und verseift den rückständigen Ester; die Reinigung der Säure geschieht auf bekannten Wegen.

Während der Reaktion entweichen stetig Gase, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aethylchlorid; im Rückstand befindet sich ausser dem Ester der aromatischen Säure Halogennatrium, Kohlensäureester und, manchmal in beträchtlicher Menge, Quecksilberdiphenyl bzw. seine Homologen. Diese Produkte verdanken folgenden Nebenreaktionen ihre Entstehung:



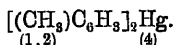
Abgesehen von der Verringerung der Ausbeute stören die Quecksilberdiphenyle insofern, als sie zum Theil mit in den ätherischen Auszug des Reaktionsproduktes hineingehen und erst bei der Verseifung zerstört werden.

Wurtz, \*A. Suppl. 7, 125. Benzoësäureester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  aus Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (90 g), Chlorameisenester  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$  (60 g) und 1 procentigem Natriumamalgam (3,5 kg).

S. 126. Analog aus p-Bromtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  <sup>(1)</sup> p-Toluylsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  <sup>(4)</sup> und aus einem Gemisch stellungsisomerer Bromtoluole <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup> (102 g) ein Gemisch von Toluylsäureestern (10 g).

Kékulé, B. 7, 1007. o-Toluylsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> aus o-Jodtoluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$  <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>.

*Jacobsen*, B. 17, 2374. Aus  $\alpha$ -Brom-o-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  p-Xylyl-  
säure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ ; als Nebenprodukt p-Quecksilberdi-o-Xylol

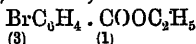


*Jacobsen*, B. 14, 2111. Aus Brom-p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$  Isoxylyl-  
säure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ ; daneben in reichlicher Menge Quecksilberdi-  
p-Xylol  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Hg}$ .

*R. Meyer, E. Müller*, B. 15, 1905. Aus p-Brom-n-Propylbenzol  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  nur minimale Ausbeute an p-n-Propylbenzoesäure  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ .

*Jacobsen*, B. 22, 1220. Aus Brompentamethylbenzol  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{Br}$   
nur Spuren einer Carbonsäure.

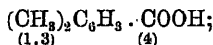
*Wurster*, B. 6, 1487; A. 176, 149. m-Brombenzoesäureester



aus m-Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  (20 g), Chlorameisenester  $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$   
(20 g) und (700 g) Natriumamalgam (7 g Na enthaltend).

*Bonz*, B. 18, 2305. Aus p-Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  mit über-  
schüssigem Natriumamalgam keine p-Brombenzoesäure  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,  
sondern ausschliesslich Terephthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ .

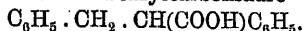
*Schnapauff*, \*B. 19, 2509. Aus s-m-Bibrom-m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$   
entsteht nach dem üblichen Verfahren fast nur Xylylsäure



dagegen erhält man als Hauptprodukt die gewünschte s-m-Dimethyl-  
benzol-m-dicarbonsäure (Cumidinsäure)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$  in folgender

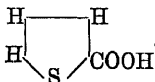
Weise: Eine Lösung des Dibromxylols und überschüssigen Chlorameisen-  
esters in viel wasserfreiem Aether wird in einen Druckkessel gegeben,  
ein grosser Ueberschuss von 5procentigem Natriumamalgam in einem  
Drahtnetzkorb in die Mischung eingehängt und nun zuerst 36 Stunden  
lang auf 110°, dann noch einige Stunden so hoch erhitzt, dass der Druck  
20 Atmosphären erreicht. Hierauf wird die ätherische Lösung abge-  
gossen, der Aether abdestillirt, der Rückstand durch Kochen mit alko-  
holischer Kalilauge verseift und nach dem Abtreiben des Alkohols mit  
Wasser aufgenommen, und die Säuren durch Salzsäure ausgefällt; zur  
Reinigung wird zunächst aus dem Säuregemenge im Dampfströme die  
Xylylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  abgetrieben, dann die rückständige Xylol-  
dicarbonsäure in ihr Calciumsalz verwandelt und schliesslich durch Ein-  
leiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung in ihren  
gut krystallisirten Dimethylester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)_2$  übergeführt.

Wurtz, A. Suppl. 8, 51. Aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ , Chlorameisensäureester und Natriumamalgam entsteht keine Phenylessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , sondern Dibenzylcarbonsäure

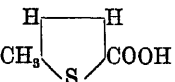


Nahnsen, \*B. 17, 2192.  $\beta$ -Jodthiophen  $\beta$ -J- $C_4H_3S$  reagiert weit leichter als Brombenzol  $C_6H_5Br$ ; man erhält in glatter Umsetzung eine

gute Ausbeute an Thiophen- $\beta$ -carbonsäure

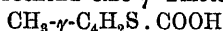


Levi, \*B. 19, 656. Aus  $\beta$ -Jod- $\beta$ -Thiotolen  $\beta$ - $CH_3 \cdot C_4H_2S$ - $\beta$ -J nach dem üblichen Verfahren  $\beta$ -Thiotolen- $\beta$ -carbonsäure



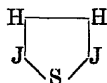
Gemisch aus 15 g Jodthiotolen, 9 g Chlorameisensäureester und 450 g 1procentigem Natriumamalgam setzt sich im Kochsalzbade in 36 Stunden um.

S. 657. Ganz entsprechend eine  $\gamma$ -Thiotolencarbonsäure



aus jodirtem  $\gamma$ -Thiotolen  $CH_3-\gamma-C_4H_2S \cdot J$ .

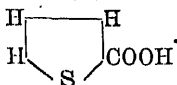
Nahnsen, B. 18, 2304. Aus  $\beta$ - $\beta$ -Dijodthiophen



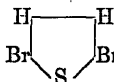
erhält

man keine  $\beta$ - $\beta$ -Thiophendicarbonsäure, sondern nur Thiophen  $\beta$ -carbon-

säure

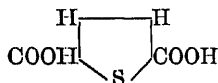


S. 2306. Dagegen liefert  $\beta$ - $\beta$ -Dibromthiophen

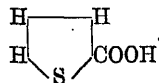


mit

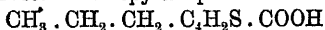
einem grossen Ueberschusse von Chlorameisenester und Natriumamalgam behandelt, ein Gemenge von  $\beta$ - $\beta$ -Thiophendicarbonsäure



und Thiophen- $\beta$ -carbonsäure



Ruff, B. 20, 1743. n-Propylthiophencarbonsäure

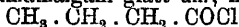


aus Jod-n-propylthiophen (20 g), Chlorameisensäureester (10 g) und 1procentigem Natriumamalgam (500 g); es findet erhebliche Rückbildung von Propylthiophen statt.

c. III. Es liegt eine ausreichende Anzahl Untersuchungen vor, um zu erkennen, dass die Synthese von WURTZ-FITTING, und die Synthese von WURTZ im Wesentlichen beschränkt sind auf halogenisirte Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial.

In den wenigen Fällen, wo die beiden Verfahren sich auf Halogenverbindungen anderer Körperklassen ausdehnen lassen, besitzen sie keine besondere Bedeutung; als Darstellungsmethoden nicht wegen der geringen Ausbeuten, zur Lösung theoretischer Fragen nicht wegen des meist abnormen Verlaufes der Reaktion.

*Freund*, A. 118, 84. Acetylchlorid  $\text{CH}_3\text{COCl}$  setzt sich weder mit Natrium noch mit Natriumamalgam glatt um; n-Butyrylchlorid



in ätherischer Lösung liefert mit Natrium oder besser mit Natriumamalgam Dibutyryl  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2$ ; eingehende Angaben über Darstellung von Dibutyryl: *Münchmeyer*, \*B. 19, 1846.

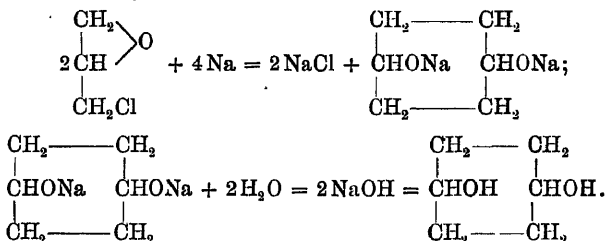
*Brühl*, B. 7, 320. Auf analoge Weise entsteht aus Isovalerylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{COCl}$  Diisovaleryl  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

*V. Meyer*, B. 21, 809, Anm. Ihrer Entstehung nach aus Säurechloriden durch Halogenentziehung hat man Dibutyryl und Diisovaleryl als Diketone von der Struktur  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\text{CO}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}_2\text{CO}\text{CO}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  angesprochen; ihre Eigenschaften sind aber so verschieden von denen eines wirklichen fetten o-Diketones, wie man sie durch die Entdeckung des Diacetyls  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CO}\text{CH}_3$  von *v. Peckmann* und von *Fittig* mittlerweile kennen gelernt hat, dass man wohl kaum an dieser Auffassung wird festhalten können.

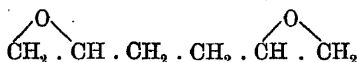
*Klinger* (*Kékulé's* Lehrbuch der organischen Chemie, 3, 419) gewinnt Dibenzoyl (Benzil)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5$  durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  mit Natriumamalgam.

*Hübner, Müller*, A. 159, 173. Aus  $\alpha\beta$ -Dichlorpropylalkohol ( $\beta$ -Dichlorhydrin)  $\text{CH}_2\text{Cl}\text{CHClCH}_2\text{OH}$  mit Natrium nur Allylalkohol  $\text{CH}_2=\text{CH}\text{CH}_2\text{OH}$ .

S. 186. Aus Epichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$  in sehr geringer Menge ein ringförmig geschlossenes Glykol, voraussichtlich im Sinne folgender Gleichungen:

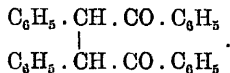


*Claus*, B. 10, 556, konnte bei der genannten Reaktion das Produkt nicht chlorfrei gewinnen und hält die Formel



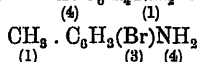
für wahrscheinlich.

*Knövenagel*, B. 21, 1358. Desylbromid  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ , in benzolischer Lösung mit Natrium behandelt, liefert kein Bidesyl



*Jackson*, B. 10, 960; *Anschütz, Schultz*, B. 10, 1802 (9, 1898). Aus den Bromanilinen  $BrC_6H_4NH_2$  lassen sich mit Natrium keine Diamidodiphenyle (Benzidine)  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$  darstellen.

*Claus, Sternberg*, B. 15, 316. 16, 914; *Claus, Roques*, B. 15, 318. 16, 910. In das p-Bromanilin  $BrC_6H_4NH_2$  und Brom-p-Toluidin



lassen sich mit Halogenalkylen und Natrium keine Halogenalkyle in den Benzolkern einführen.

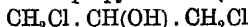
*Claus, Howitz*, B. 17, 1327. Aus Dimethylbromphenylamin



bildet sich mit n-Propylbromid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  und Natrium Dimethyl-n-propylphenylamin  $(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4)N$ .

*Kelly*, \*B. 11, 2221. Ein Gemisch von Chlorameisenester  $ClCOOC_2H_5$  und  $\alpha\beta$ -Dibrompropylalkohol (Dibromallylalkohol)  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH$  giebt mit Natriumamalgam keinen Carbonsäureester, sondern neben unverändertem Ausgangsmaterial Allylalkohol  $CH_2=CH \cdot CH_2OH$ , Propylen  $CH_2=CH \cdot CH_3$  und Kohlensäureester  $CO(OC_2H_5)_2$ .

S. 2222. Aus s-Dichlorisopropylalkohol ( $\alpha$ -Dichlorhydrin)



lässt sich gleichfalls kein Carbonsäureester erhalten.

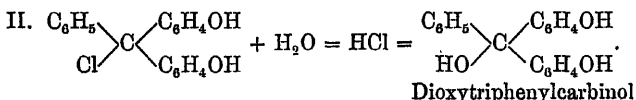
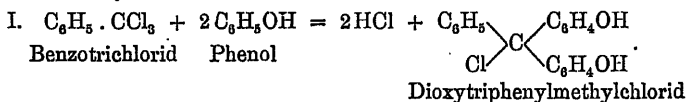
\*S. 2225. Epichlorhydrin  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl \end{array}$  dagegen liefert unter

diesen Umständen Butylglycidsäureester  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$ .

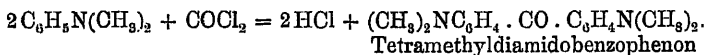
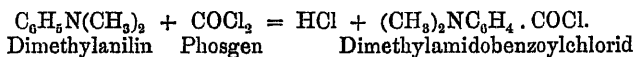
## VI. Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff.

### 1. Freiwillige Abspaltung von Halogenwasserstoff.

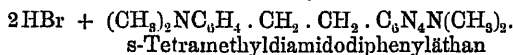
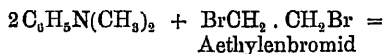
#### a. Synthese von Benzeinen.



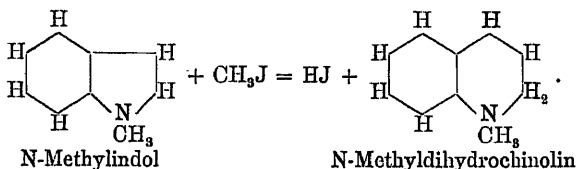
b. Synthese von Carbonsäurechloriden und von Amidoketonen.



c. Synthese von Amidoderivaten hochmolekularer Kohlenwasserstoffe.



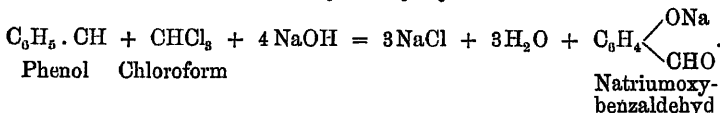
d. Synthese von Dihydrochinolinen aus Indolen.



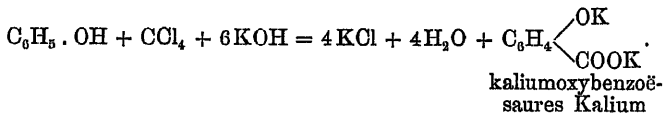
e. Vereinzelte Fälle von Synthesen durch freiwillige Halogenabspaltung.

2. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Alkalien.

a. REIMER'sche Oxyaldehydsynthese.

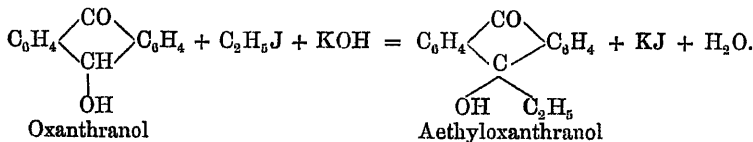


b. REIMER-TIEMANN'sche Oxycarbonsäuresynthese.

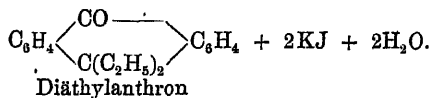
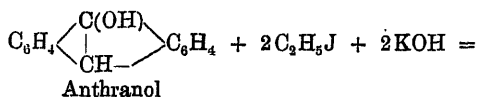


c. Analoga dieser Synthesen.

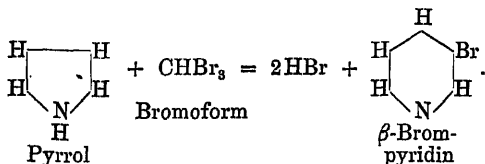
d. Alkylierung von Oxanthranol, Anthranol und Hydroanthranol.



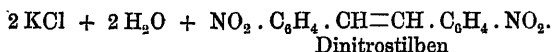




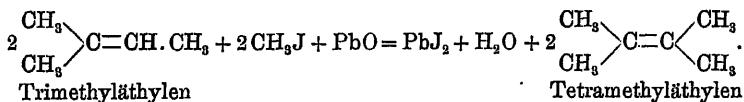
## e. Synthese von Pyridinen aus Pyrrolen.



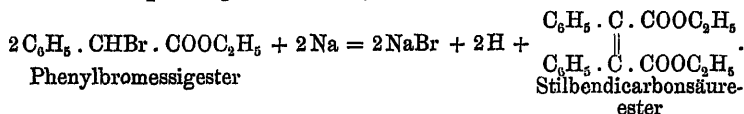
## f. Synthese von Stilbenderivaten aus Abkömmlingen des Toluols.



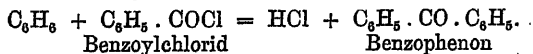
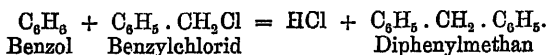
## 3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Bleioxyd.



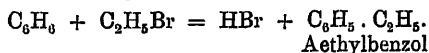
## 4. Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Natrium.

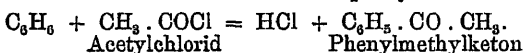
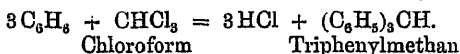
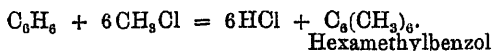


## 5. Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart von Zink, Eisen, Kupfer oder Silber — ZINCKE'sche Synthese.

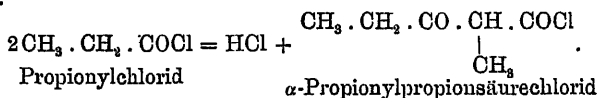


## 6. Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid — Synthese von FRIEDEL und CRAFTS.

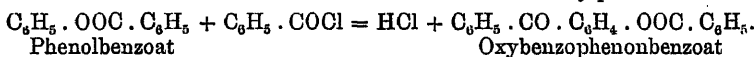
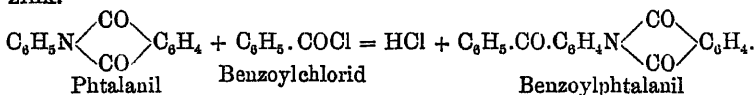




7. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Eisenchlorid.

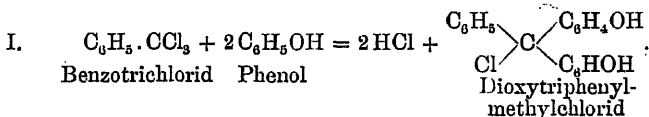


8. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Chlorzink.

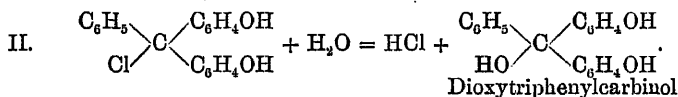


### 1. a. Synthese von Benzeinen.

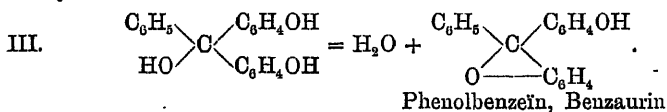
Benzeine, Abkömmlinge des Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinols, erhält man durch Umsetzung von Benzotrichlorid mit Phenolen bezw. aromatischen Aminen (O. DÖBNER, 1878).



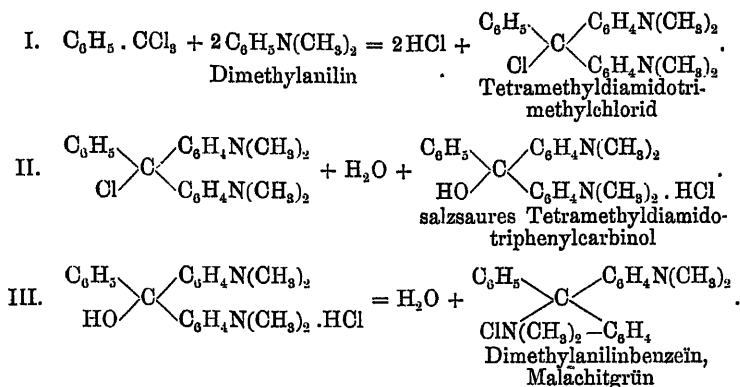
Sobald das Reaktionsprodukt mit Wasser in Berührung kommt, findet Zersetzung des tertiären Chlorids statt und es entsteht das entsprechende Carbinol:



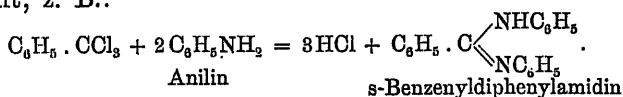
Schliesslich spaltet das Carbinol wie alle ähnlich konstituirten Substanzen Wasser ab unter Bildung eines inneren Anhydrides:



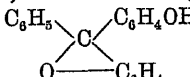
Ganz entsprechend verläuft die Reaktion bei Aminen:



Bei den Phenolen erfolgt die Salzsäureabspaltung sehr leicht, schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade; weniger leicht reagiren die Amine, welche meistens einen Zusatz von Chlorzink erfordern; ferner tritt bei ihnen die Umsetzung zu Benzeinen glatt nur dann ein, wenn keine Amidowasserstoffatome mehr vorhanden, die Amine also tertiär sind, da in Folge der Reaktionsfähigkeit dieser Wasserstoffotame nur unter ganz bestimmten Bedingungen sich verhindern lässt, dass sie an der Reaktion theil nehmen, welche dann in ganz anderem Sinne verläuft, z. B.:



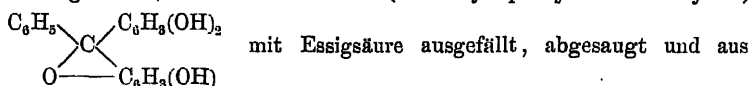
Durchweg wird in Parastellung zum Hydroxyl oder Amid lagernder Wasserstoff mit dem Chlor des Benzotrichlorids als Salzsäure abgegeben; bei mehrwerthigen Phenolen ist diestellungsfrage noch nicht endgültig erledigt, und über mehrwerthige Amine liegen überhaupt keine Versuche vor. Die Mehrzahl der Benzeine wird vortheilhafter aus Benzaldehyd durch Wasserabspaltung dargestellt, als aus Benzotrichlorid durch Abspaltung von Salzsäure.

Döbner, B. 12, 1463; \*A. 217, 227. Darstellung von p-Dioxytriphenylcarbinolanhydrid (Benzaurin)  : Benzotrichlorid

$C_6H_5 \cdot CCl_3$  (1 Mol.) und Phenol  $C_6H_5OH$  (2 Mol.) werden in einer geräumigen Schale unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung; die Wärmezufuhr ist jeweils zu unterbrechen, sobald die Reaktion heftig zu werden beginnt. Die Schmelze wird in heisses Wasser eingetragen, durch einen Dampfstrom das Phenol abgetrieben, der Rückstand nach dem Erkalten gepulvert und mit einer wässrigen Lösung von Natriumdisulfit erwärmt, welche das Benzaurin aufnimmt und ein gelbes Harz ungelöst zurücklässt. Durch Kochen der farblosen Lösung mit Salzsäure bis zur völligen Verjagung der schwefligen Säure erhält man das Carbinolanhydrid in harten metallglänzenden Krusten ausgeschieden.

*Döbner*, \*B. 13, 610; \*A. 217, 234. Ein Gemisch aus Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  (1 Mol.) und Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  (2 Mol.) wird unter (1.3)

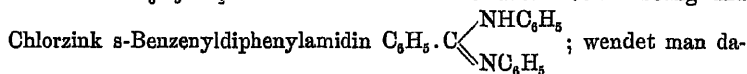
gelegentlichem Durchschütteln im Kolben auf  $180^\circ$  erwärmt bis zum Abschluss der Chlorwasserstoffentwicklung. Die Schmelze wird zuerst mit Wasser ausgekocht, dann in verdünnter Natronlauge aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Resorcinbenzein (Tetraoxytriphenylcarbinolanhydrid)



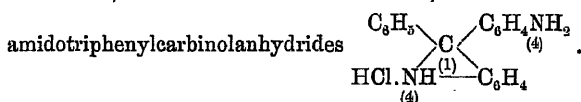
Alkohol-Eisessig umkrystallisirt, wodurch man ein Produkt von der Zusammensetzung  $2C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$  in guter Ausbeute erhält.

*Döbner*, B. 13, 613. Aehnliche Benzeine liefern die Kresole  $CH_3 \cdot C_6H_4OH$ , die Naphtole  $C_{10}H_7OH$ , das Brenzkatechin  $C_6H_4(OH)_2$ , (1.2) das Hydrochinon  $C_6H_4(OH)_2$ , das Orcin  $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  und das Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$ . (1.4) (1) (3.5) (1.2.3)

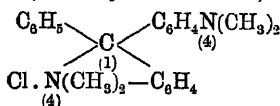
*Döbner*, \*B. 15, 232; \*A. 217, 242. Aus Benzotrichlorid  $C_6H_5CCl_3$  und Anilin  $C_6H_5NH_2$  entsteht mit oder ohne Zusatz von Eisessig und



gegen ein dem Nitrobenzolprozess zur Fuchsin synthese ähnliches Verfahren an, so erhält man Anilinbenzein, das salzsaure Salz des p-Di-

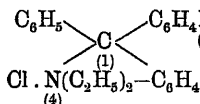


*Döbner*, B. 13, 2222; \*A. 217, 250. p-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolanhydridchlorid (Dimethylanilinbenzein, Malachitgrün)

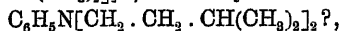


entsteht beim Erwärmen von Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  mit Dimethylanilin  $C_6H_5N(CH_3)_2$  in Gegenwart von Chlorzink.

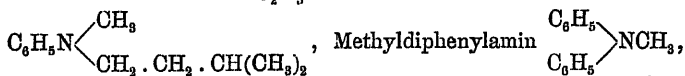
\*S. 261. Entsprechend bildet sich aus Diäthylanilin  $C_6H_5N(C_2H_5)_2$  p-Tetraäthylidiamidotriphenylcarbinolanhydridechlorid (Diäthylanilinbenzeïn, Brillantgrün)



Döbner, B. 13, 2229; A. 217, 266. Analog reagieren Diisobutylanilin  $C_6H_5N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ ?, Diisoamylanilin

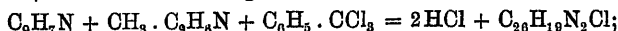


Methyläthylanilin  $C_6H_5N \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array}$ , Methylisoamylanilin



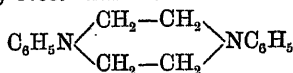
nicht aber die Dimethyltoluidine  $CH_3 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$  und die Dimethylnaphtylamine  $C_{10}H_7N(CH_3)_2$ .

A. W. Hofmann, B. 20, 4. Aus einem Gemisch von Chinaldin ( $\alpha$ -Methylchinolin)  $\alpha$ - $CH_3 \cdot C_9H_8N$  (1 Mol.), Isochinolin  $C_9H_7N$  (1 Mol.) und Benzotrichlorid (1 Mol.) mit oder ohne Zusatz von Chlorzink Chinolinroth, vielleicht ein Analogon des Malachitgrüns:

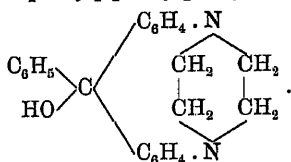


Ausbeute mangelhaft.

Bischoff, B. 22, 1780. Aus Benzotrichlorid und Diphenylpiperazin



die Malachitgrünbase Diphenylpiperazylphenylcarbinol



Heumann, Rey, \*B. 22, 3002. Dimethyl-m-Amidophenolbenzeïn

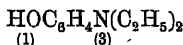
(Tetramethylrosamin)  $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup C_6H_5N(CH_3)_2 \\ \diagdown Cl \cdot (CH_3)_2N \end{array}$  wird dargestellt

durch Erwärmung eines Gemisches aus Benzotrichlorid (1 Mol.) und Dimethyl-m-Amidophenol  $HOC_6H_4N(CH_3)_2$  (2 Mol.) auf  $50^\circ - 60^\circ$ , wobei

man zur Mässigung der heftigen Reaktion zweckmässig Sand oder Benzol als Verdünnungsmittel zusetzt. Aus der Schmelze werden zunächst durch Wasserdampf flüchtige Produkte abgetrieben, dann wird sie durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung gebracht, durch Eintragen von Kochsalz ausgesalzen, der dunkelrothe, flockige Niederschlag

in reinem Wasser gelöst und durch fraktionirte Fällung mit Sodalösung gereinigt.

S. 3004. Analog erhält man aus Diäthyl-m-Amidophenol



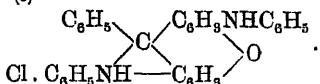
das Tetraäthylrosamin

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{O}$$

und aus m-Oxy-

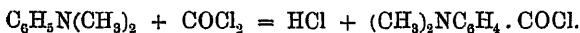
diphenylamin  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$  das Diphenylrosamin

(1)                      (3)

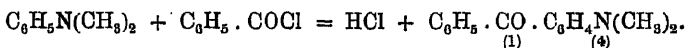


b. Synthese von Carbonsäurechloriden, Carbonsäuren und Ketonen durch unmittelbare Halogenwasserstoffabspaltung.

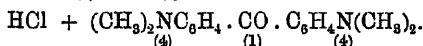
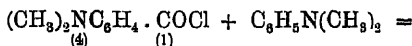
Carbonylchlorid setzt sich mit tertiären aromatischen Aminen um zu Chloriden aromatischer Amidosäuren. Benzoylchlorid und seine Homologen reagiren ganz entsprechend unter Erzeugung von Ketonen, wodurch sich auch erklärt, dass unter geeigneten Umständen mit Phosgen Diamidoketone entstehen, da die ursprünglich gebildeten Amidosäurechloride wiederum mit einem Molekül Amin in Reaktion treten.



Dimethylanilin      Carbonyl-                      p-Dimethylamido-  
   chlorid                      benzoylchlorid



Benzoylchlorid                      p-Dimethylamidobenzophenon



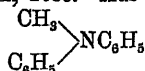
p-Tetramethyldiamidobenzophenon

Der Eintritt des Carbonyls erfolgt stets in Parastellung zur Amidogruppe. Kohlenwasserstoffe sind zu analoger Reaktion nur befähigt in Gegenwart von Aluminiumchlorid (siehe unten) mit alleiniger Ausnahme des Anthracens, welches direkt mit Phosgen reagiert.

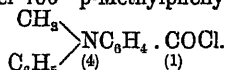
Von MICHLER im Jahre 1876 entdeckt, fand das Verfahren bald Eingang in die Technik, wo es zur fabrikmässigen Herstellung des p-Tetramethyldiamidobenzophenons und einiger Homologen dient.

*Michler*, B. 9, 400. Dimethylanilin  $C_6H_5N(CH_3)_2$  setzt sich mit überschüssigem Phosgen  $COCl_2$  im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei  $50^\circ$ , um in p-Dimethylamidobenzoylchlorid  $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot COCl$ , welches durch Behandlung mit Wasser in p-Dimethylamidobenzoëssäure  $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot COOH$  übergeht.

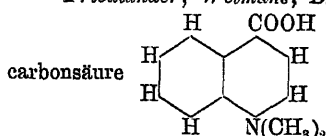
*Michler, Sarauw*, B. 14, 2180. Aus Methyldiphenylamin



und Phosgen im Rohr bei  $100^\circ$  p-Methylphenylamidobenzoylchlorid



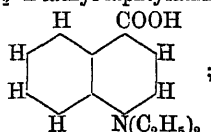
*Friedländer, Welmans*, B. 21, 3126.  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dimethylnaphtylamin-



erhält man, wenn man Dimethyl-

$\alpha$ -Naphtylamin  $C_{10}H_7N(CH_3)_2$  (2 Mol.) mit Phosgen (1 Mol.) im Rohr 3—4 Stunden auf  $60^\circ$ — $70^\circ$  erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Natronlange übersättigt, die unveränderte Base mit Aether ausschüttelt und durch Essigsäure die Amidosäure ausfällt.

\*S. 3130. Auf dieselbe Weise gewinnt man aus Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$   $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diäthylnaphtylamin-carbonsäure

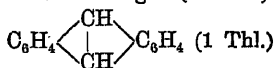


die complicirten Produkte, welche *Smith*, B. 15, 1580 R, bei der Einwirkung von Phosgen auf Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamin in benzolischer Lösung beschreibt, wurden nicht erhalten.

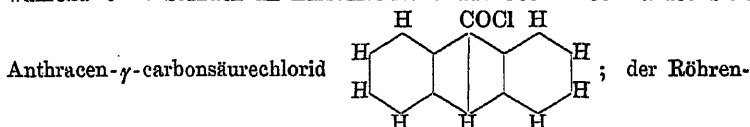
*Michler, Hanhardt*, B. 10, 404; 2081. Chloroxalsäureäthylester (Aethoxalychlorid)  $ClOC \cdot COOC_2H_5$  (1 Mol.) und Dimethylanilin  $C_6H_5N(CH_3)_2$  (2 Mol.)

liefern, auf dem Wasserbade erwärmt, p-Dimethylamidophenylglyoxylsäureester  $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ .

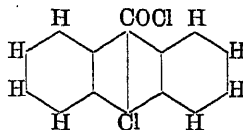
*Gräbe, Liebermann*, B. 2, 678; A. 160, 121. *Behla*, \*B. 18, 3169; \*20, 701. Beim Erhitzen von Phosgen (2 Thle.) mit Anthracen



während 6—7 Stunden im Einschmelzrohr auf  $180^\circ$ — $200^\circ$  bildet sich



inhalt wird mit Sodalösung ausgekocht, die Anthracen- $\gamma$ -carbonsäure durch Salzsäure ausgefällt und aus Benzol umkrystallisiert; Ausbeute: 30% des angewandten Anthracens. Erhitzt man auf  $240^{\circ}$ — $250^{\circ}$ , so erhält man in Folge von Dissociation des Phosgens überwiegend  $\gamma$ -Chloranthracen- $\gamma$ -carbonsäurechlorid



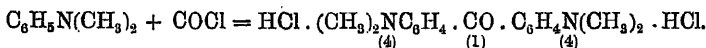
bezw. Carbonsäure, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol von der Anthracen- $\gamma$ -carbonsäure, die viel leichter löslich ist, getrennt wird; Ausbeute gleichfalls 30% des Anthracens. Steigert man die Temperatur über  $250^{\circ}$  oder verlängert die Dauer der Erhitzung, so erhält

man hauptsächlich  $\gamma$ -Dichloranthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CCl \\ | \\ \diagdown CCl \end{array} C_6H_4$ . Anthracen-

dihydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array} C_6H_4$  liefert mit Phosgen kein Carbonsäurechlorid,

sondern Anthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_4$ .

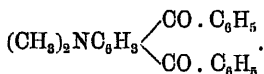
*Michler*, B. 9, 716. *Michler*, *Dupertuis*, \*B. 9, 1899. Zur Darstellung von p-Tetramethyldiamidobenzophenon wird in eine abgewogene Menge von Dimethylanilin unter häufigem Umschütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen eingeleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist; dann wird mit Wasser ausgekocht, wobei die neue Base, behaftet mit einem blauen Farbstoff, hinterbleibt; durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Füllen mit Natronlauge, schliesslich durch Krystallisation aus Alkohol wird sie gereinigt.



*Michler*, B. 9, 716. *Michler*, *Dupertuis*, \*B. 9, 1899. Hexamethyl-triamidotriphenyldiketon  $(CH_3)_2NC_6H_3 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$  erhält man,

wenn man in nahe zum Sieden erhitztes Dimethylanilin so lange Phosgen einleitet, als etwas aufgenommen wird; aus der Reaktionsmasse wird durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure etwas Dimethylanilin entfernt, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

*Michler*, *Dupertuis*, B. 9, 1901. Aus Benzoylchlorid  $C_6H_5 \cdot COCl$  (1 Mol.) und Dimethylanilin (2 Mol.) entsteht bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler Dimethylamidotriphenyldiketon

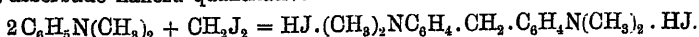




c. Synthese von Amidoderivaten hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung von tertiären aromatischen Aminen mit Polyhalogenalkylen.

Bisher ist die Verwendung dieser Reaktion, welche mitunter sehr leicht und glatt verläuft, auf das Dimethylanilin beschränkt geblieben.

*Hankart*, B. 12, 680. p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet sich aus Methylenjodid und Dimethylanilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade nahezu quantitativ:

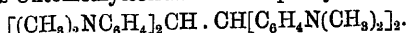


Die gleiche Base entsteht neben vielen andern Produkten auch aus Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  mit Dimethylanilin.

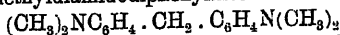
*Hanimann*, B. 10, 958. Aus Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Dimethylanilin bei  $230^\circ$  Hexamethyltriamidotriphenylmethan  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{CH}$ ; aus Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  und Dimethylanilin bei  $180^\circ$  Oktomethyltetraamidotetraphenylmethan  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_4\text{C}$ .

*Schoop*, B. 13, 2196. Aus Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und Dimethylanilin auf dem Wasserbade s-Tetramethyldiamidodiphenyläthan  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

S. 2199. Unter den gleichen Umständen aus Acetylentetrbromid  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$  s-Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan



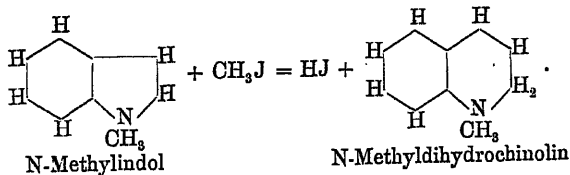
*Michler, Moro*, B. 12, 1168. Das Reaktionsprodukt aus Trichlormethylsulfonchlorid  $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  und Dimethylanilin liefert beim Kochen mit Wasser Tetramethyldiamidodiphenylmethan



und Tetramethyldiamidobenzophenon  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

d. Synthese von Dihydrochinolinen aus Indolen.

Wenn Indole mit Halogenalkylen erhitzt werden, so verwandelt sich der Pyrrolring in den Pyridinring; unter Abspaltung von Halogenwasserstoff entstehen aus Indolen Dihydrochinoline:

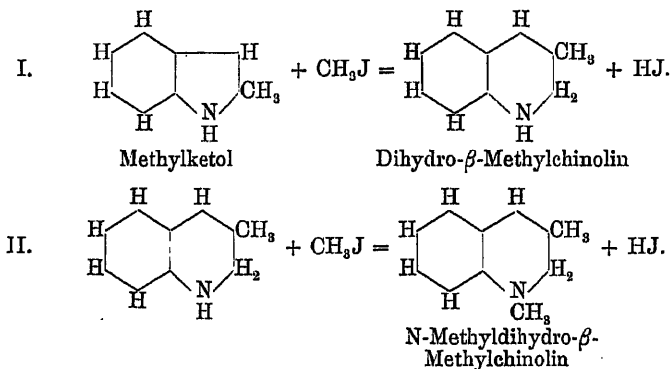


Diese merkwürdige Reaktion, welche E. FISCHER und STECHE 1887 auffanden, schliesst sich an die von CIAMICIAN und DENNSTEDT 1881 entdeckte Synthese von Pyridinen (Chi-

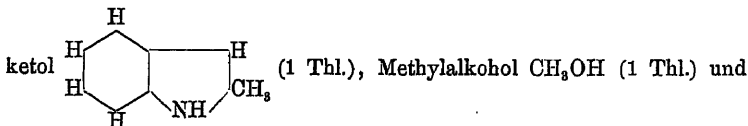
nolinen) aus Pyrrolen (Indolen) an. Siehe hierüber Bd. II, S. 115.

Uebrigens ist die Analogie zwischen beiden Vorgängen nicht so gross, wie es auf den ersten Blick erscheint; abgesehen davon, dass bei der Synthese von FISCHER und STECHE die Halogenwasserstoffabspaltung freiwillig erfolgt, während bei der Synthese von CIAMICIAN und DENNSTEDT der Halogenwasserstoff durch Alkali entzogen wird, schiebt sich bei der ersteren das neue Ringkohlenstoffatom neben den Stickstoff ein, lagert sich also an die  $\alpha$ -Stelle, während es bei der letzteren stets die  $\beta$ -Stellung einnimmt.

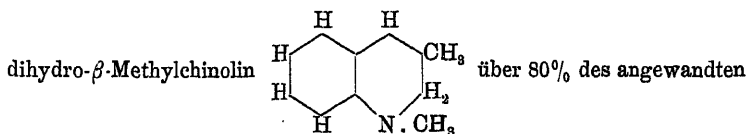
Falls der Imidowasserstoff des Indols noch nicht alkylsubstituiert ist, treten in der Regel zwei Moleküle Halogenalkyl mit einem Mol. Indol in Reaktion, wobei das eine die Verwandlung des Pyrrolringes in den Pyridinring, das andere die Ersetzung des Imidowasserstoffes durch Alkyl bewirkt.



*E. Fischer, Steche, \*B. 20, 818; 20, 2200. \*A. 242, 353. Methyl-*

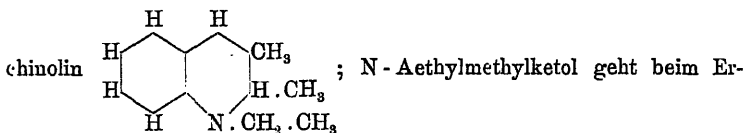
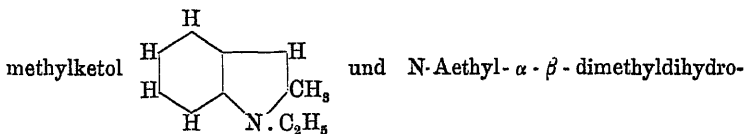


Jodmethyl CH<sub>3</sub>J (2,5 Thle.) werden 15–20 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. (Vorsicht beim Öffnen, da Methyläther CH<sub>3</sub>.O.CH<sub>3</sub> sich bildet und folglich auch nach dem Erkalten noch beträchtlicher Druck in den Röhren herrscht!) Die Hauptmenge des Dihyrodimehylchinolins ist als jodwasserstoffsäures Salz krystallisiert ausgeschieden; man löst die Krystallmasse in Wasser, übersättigt mit Alkali, treibt die Base mit Dampf über und entzieht sie dem Destillat mit Aether; Ausbeute an N-Methyl-

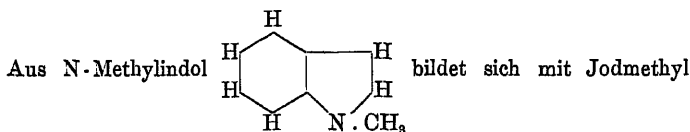
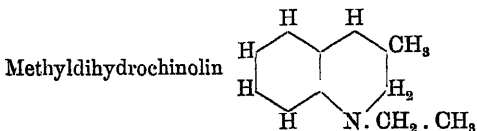


Ketols.

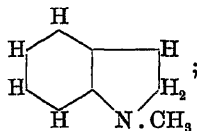
B. 20, 2200; A. 242, 359. Aethyljodid reagirt analog, aber schwieriger wie Methyljodid; man erhält ungefähr zu gleichen Theilen N-Aethyl-



hitzen mit Aethyljodid schliesslich ganz in N-Aethyl- $\alpha$ - $\beta$ -dimethyldihydrochinolin über; noch leichter entsteht daraus mit Methyljodid N-Aethyl- $\beta$ -

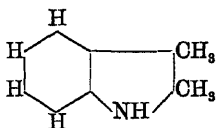


N-Methyldihydrochinolin

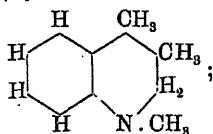


Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  reagirt analog.

B. 20, 820. A. 242, 364. Aus Dimethylindol

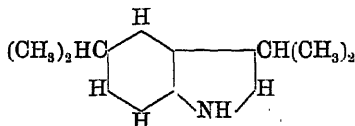


mit Methyljodid N-Methyl- $\beta$ - $\gamma$ -dimethyldihydrochinolin

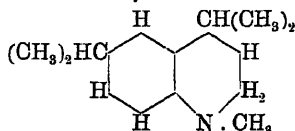


Ausbeute an HJ-Salz 170 %—180 % des angewendeten Indols.

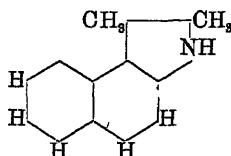
*Dennstedt*, B. 21, 3437. Aus 2- $\beta$ -Diisopropylindol



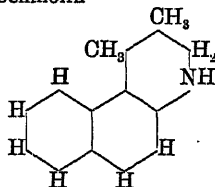
mit Jodmethyl N-Methyldihydro-2- $\gamma$ -diisopropylchinolin



*E. Fischer, Steche*, B. 20, 820; A. 242, 364. Mit Jodmethyl aus Dimethyl- $\beta$ -Naphthindol



Dimethyldihydro- $\beta$ -Naphthochinolin



e. Vereinzelte Fälle von Synthesen durch unmittelbare Halogenwasserstoffabspaltung.

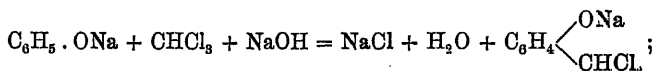
Es finden sich hier eine Anzahl von synthetischen Bildungsweisen verzeichnet, wovon ein Theil bei weiterer Erforschung sich vielleicht zu einer Methode entwickelt.

*W. Smith*, B. 12, 1393; 2050. Ein Gemisch von Naphthalin  $C_{10}H_8$  und Brombenzol  $C_6H_5Br$  liefert, dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ , Dinaphtyl  $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$  und Phenyl-naphthalin  $C_6H_5 \cdot C_{10}H_7$ .

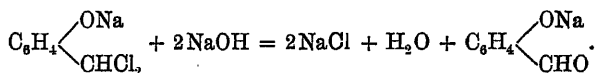




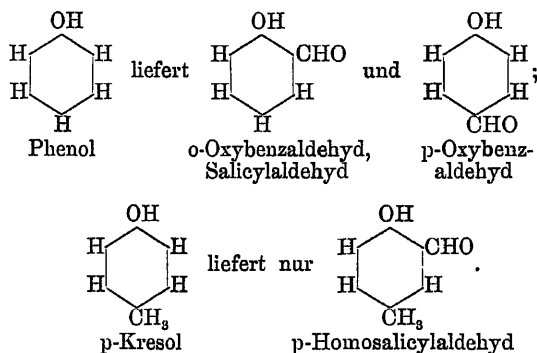
Vermuthlich verläuft die Umsetzung derart, dass zunächst durch das Alkali ein Molekül Chlorwasserstoff (entstanden aus einem Wasserstoffatom des aromatischen Kernes und einem Chloratom des Chloroforms) abgespalten wird:



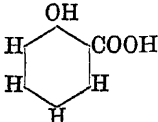
in der alkalischen Flüssigkeit verwandelt das Oxyaldehydchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa}) \cdot \text{CHCl}_2$  sich sogleich in den Aldehyd:



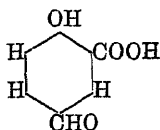
Die Einlagerung der Aldehydgruppe findet in Ortho- und in Parastellung zum Phenolhydroxyl statt, und zwar erhält man stets die beiden Stellungsisomeren ausser dann, wenn die Ortho- oder die Parastellen schon anderweitig besetzt sind.



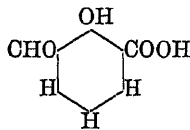
Zu dieser Synthese sind allgemein die einwerthigen und mehrwerthigen Phenole befähigt und von Substitutionsprodukten derselben die Oxyaldehyde und Oxysäuren, sofern in ihnen noch Wasserstoffatome in Ortho- oder Parastellung zum Phenolhydroxyl verfügbar sind. In Folge der Reaktionsfähigkeit der Oxyaldehyde treten manchmal bei der Aldehydirung eines Phenols in beträchtlicher Menge Dialdehyde auf, da die ursprünglich gebildeten Monoaldehyde wiederum an der Reaktion theilnehmen. Bemerkenswerth erscheint die Thatsache, dass die Aldehydgruppe das Carboxyl zu verdrängen vermag;

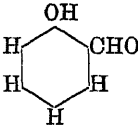
aus Salicylsäure  erhält man neben den normalen

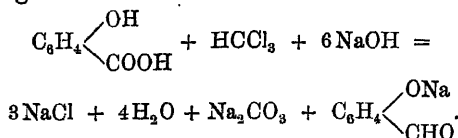
Produkten p-Aldehydosalicylsäure



und o-Aldehydosalicylsäure

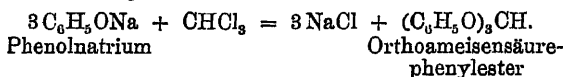


stets 1<sup>o</sup>—2<sup>o</sup> Salicylaldehyd , entstanden nach der Gleichung:



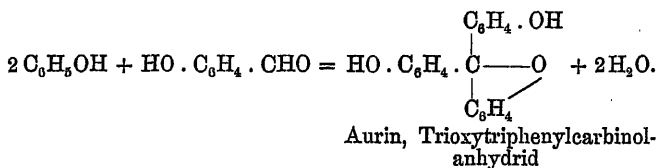
Theoretisch ist diese, von REIMER im Jahre 1875 entdeckte, Synthese von grosser Wichtigkeit; auch als Darstellungsmethode steht sie vielfach im Gebrauche, obgleich sie den Anforderungen an eine solche nur ungenügend entspricht; denn einmal bleiben die Ausbeuten gewöhnlich unter 15<sup>o</sup>/<sub>100</sub> der berechneten Menge, und dann erfordert die Reinigung der gewünschten Produkte meistens ein sehr umständliches Verfahren. Allein eine ganze Reihe von Aldehyden sind nur auf diesem Wege zugänglich, und bei vielen leicht in Masse zu beschaffenden Phenolen fällt eine geringe Ausbeute wenig ins Gewicht. Die Ursachen der mangelhaften Ergebnisse sind durch Versuche aufgeklärt.

Bis zu 20<sup>o</sup>/<sub>100</sub> der Phenole werden der Reaktion entzogen durch Verwandlung in Orthoameisensäureester:



Ein erheblicher Theil der entstandenen Aldehyde condensirt sich mit noch unangegriffenem Phenol zu Aurin und seinen Derivaten:



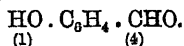


Die tiefrothe Farbe, welche die Reaktionsmassen gewöhnlich zeigen, rührt von Aurinen her. Weitere Verluste an Aldehyden werden bedingt durch die Eigenschaft dieser Körperklasse, in der Wärme, namentlich in Gegenwart von Alkalien, leicht zu verharzen: die Menge des Harzes übersteigt häufig die der andern Produkte zusammen.

Wenn Ortho- und Paraoxyaldehyde sich bilden können, überwiegt gewöhnlich die Paraverbindung; ob Kali oder Natron angewendet wird, bleibt in dieser Beziehung gleichgültig. Es ist vortheilhaft, mit verdünnten wässerigen Lösungen zu arbeiten, welche bei einer Wärme von 50°—60° allmählich mit Chloroform versetzt werden; schliesslich wird noch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt, bis man die Vollendung der Umsetzung daran erkennt, dass kein Chloroform mehr in den Kühler hinaufdestillirt. Von Chloroform und Alkali wird ein grosser Ueberschuss, die doppelte bis dreifache Menge, als auf das Phenol berechnet, genommen. Nach dem Erkalten säuert man stark mit Schwefelsäure an, denn die Oxyaldehyde sind kräftige Säuren, welche mit Alkalien sehr beständige Salze bilden, und filtrirt vom ausgeschiedenen Harze ab; die mit Wasserdampf aus dem Filtrate übergetriebenen oder mit Aether ausgeschüttelten Aldehyde bedürfen meistens noch einer Ueberführung in die Bisulfitverbindung, um genügend rein zu werden. Für die Trennung der isomeren Ortho- und Paraverbindungen lassen sich folgende Unterschiede benützen: o-Oxyaldehyde sind leichter in Wasser, schwerer in Chloroform löslich, als die entsprechenden p-Oxyaldehyde; die o-Oxyaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, die p-Oxyaldehyde nicht; die ersteren geben mit saurem schwefligsaurem Natrium schwer lösliche, die letzteren leicht lösliche Additionsprodukte. (Einige Oxyaldehyde verbinden sich überhaupt nicht mit Natriumbisulfit.) Die Reingewinnung der Oxyaldehydcarbon-

säuren ist meistens einfacher, da hierzu die Salze in bekannter Weise gebraucht werden können.

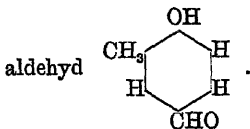
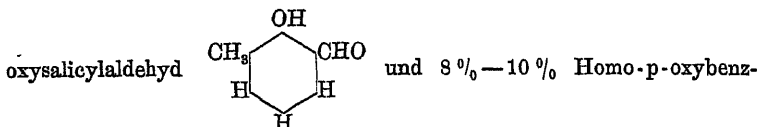
*Reimer*, B. 9, 423. *Reimer, Tiemann*, \*B. 9, 824. *Tiemann, Herzfeld*, \*B. 10, 1562. *Tiemann*, B. 15, 2685. Darstellung von o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd)  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und p-Oxybenzaldehyd



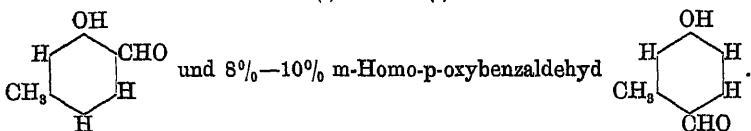
Bis zu 20 % des Phenols gehen in Orthoameisensäurephenylester  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}$  über; gleichzeitig findet neben der Bildung von Auring  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$  erhebliche Verharzung statt; man erhält aus 100 g Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  etwa 10 g p-Oxybenzaldehyd und noch weniger Salicylaldehyd.

*Tiemann, Schotten*, \*B. 11, 770. Allgemeine Angaben betreffs Aldehydierung der Kresole  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

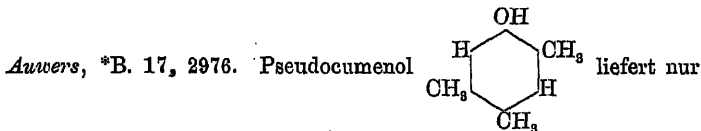
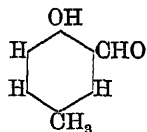
\*S. 772. Aus o-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  20 % (des Phenols) o-Homo-

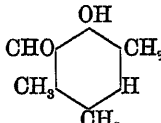


\*S. 773. Aus m-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  20 % m-Homosalicylaldehyd

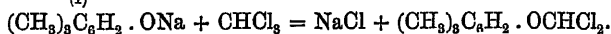


\*S. 773. Aus p-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  25 % p-Homosalicylaldehyd

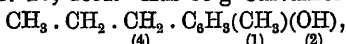


5 % Trimethyl-o-oxybenzaldehyd , dagegen 30 % einer

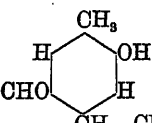
Substanz  $C_{10}H_{13}Cl_3O$ , wahrscheinlich Pseudocumenoldichlormethyläther  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot OCHCl_2$ , entstanden nach der Gleichung:



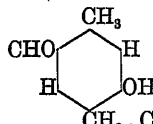
Nordmann, \*B. 17, 2632. Aus 50 g Carvakrol



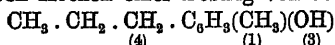
140 g Aetznatron, 3 Lit. Wasser und 120 g Chloroform nur wenige Pro-

cente Carvakrotinaldehyd  neben o-Ameisensäure-

carvakrotylester  $[(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3O]_3CH$ . Der Aldehyd giebt keine Bisulfidverbindung.

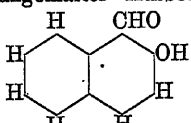
Kobek, B. 16, 2096. p'-Thymotinaldehyd 

wird dargestellt durch Kochen einer Lösung von 50 g Thymol



und 160 g Aetznatron in 3 Litern Wasser mit 130 g Chloroform, bis dieses verschwunden ist. (Grössere Concentration bedingt starke Verharzung, ein geringer Chloroformüberschuss gleichfalls ein starkes Sinken der Ausbeute.) Das erkaltete Gemisch wird mit Aether ausgeschüttelt, dann stark angesäuert und mit Dampf destillirt, wobei Thymodialdehyd  $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH)(CHO)_2$  übergeht, während der p'-Thymotinaldehyd zurückbleibt; o-Thymotinaldehyd entsteht nicht.

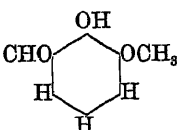
Kauffmann, \*B. 15, 804. (16, 686.) Rousseau, B. 15, 732 R; 2251 R. \*J. 1882, 658.  $\beta$ -Naphtol  $C_{10}H_7 \cdot \beta-OH$  liefert mit Chloroform und Natronlauge behandelt drei krystallisirbare Substanzen, wovon die in grösster Menge (40 %) auftretende ein Phenolalkohl zu sein scheint; der gewünschte Aldehyd entsteht in mangelhafter Ausbeute, ist aber einheitlicher

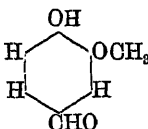
$\beta_1$ -Oxy- $\alpha_1$ -Naphtaldehyd ;  $\alpha$ -Naphtol zeigt sich un-

geeignet für die Einführung einer Aldehydgruppe.

Tiemann, Koppe, B. 14, 2015. Protokatechualdehyd  $(HO)_2C_6H_3 \cdot COH$

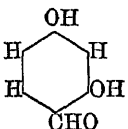
entsteht bei 5—6stündigem Erwärmen eines Gemisches von 10 g Brenzkatechin, 600 g 16procentiger Natronlauge und 100 g Chloroform.

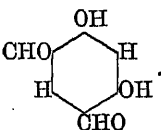
S. 2021. m-Methoxysalicylaldehyd  entsteht zu-

gleich mit m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd  (Vanillin) aus

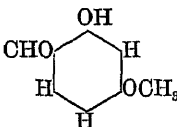
Guajacol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ; die Trennung beruht darauf, dass das Vanillin mit Wasserdämpfen <sup>(1)</sup> nicht übergeht, wohl aber — als o-Oxyaldehyd — sein Isomeres.

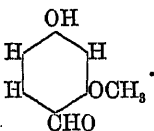
*Tiemann, Lewy*, \*B. 10, 2211. Resorcin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  liefert gegen <sup>(1.3)</sup>

23% Resorcylaldehyd  und daneben 4% — 5% Resorcen-

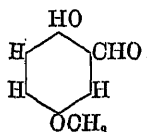
dialdehyd .

*Tiemann, Parrisius*, \*B. 13, 2366. Aus Resorcinmonomethyläther  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  entstehen neben zwei Dialdehyden zwei Monoaldehyde: <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup>

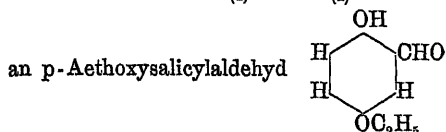
p-Methoxysalicylaldehyd  und o-Methoxy-p-oxybenz-

aldehyd .

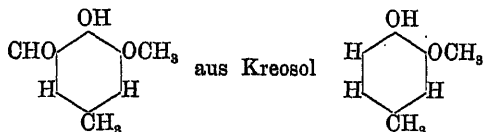
*Tiemann, Müller*, \*B. 14, 1986. Aus Hydrochinon  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  <sup>(1.4)</sup> Gentisinaldehyd  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$ ; aus p-Methoxyphenol (Methylhydrochinon)  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  m-Methoxysalicylaldehyd <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup>

 (Methylgentisinaldehyd).

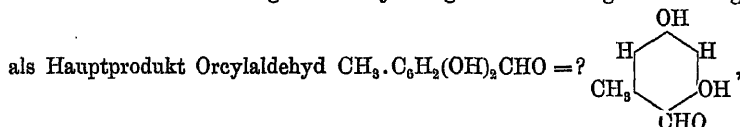
Hantzsch, \*J. pr. 22, 466. B. 13, 2419 R. Aus p-Oxyphenetol (Aethylhydrochinon)  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  45% der theoretischen Ausbeute



Tiemann, Koppe, B. 14, 2026. m-Homo-m-Methoxysalicylaldehyd



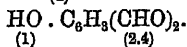
Tiemann, Helkenberg, \*B. 12, 1000. Aus Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  in sehr verdünnter Lösung und bei jeweiliger Verarbeitung von 5–10 g



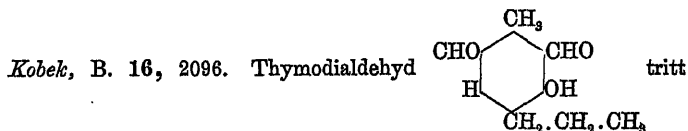
als Nebenprodukt zwei Orcendialdehyde  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2(\text{CHO})_2$ . Siehe auch: Schwarz, B. 13, 543.

Voswinkel, \*B. 15, 2022. Ein Gemisch von 25 g Salicylaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , 24 g Chloroform, 30 g Aetznatron und 150 g Wasser wird 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann stark mit Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Harze abfiltriert, und das Filtrat mit Dampf destilliert; zuerst geht Salicylaldehyd über, dann ein Gemisch von  $\alpha$ -Oxyisophtalaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$  und  $\nu$ -Oxyisophtalaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$ , welches sich leicht durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin trennen lässt, worin der  $\alpha$ -Aldehyd schwer, der  $\nu$ -Aldehyd leicht löslich ist.

S. 2023. Unter den nämlichen Versuchsbedingungen liefert der p-Oxybenzaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  ausschliesslich  $\alpha$ -Oxyisophtalaldehyd



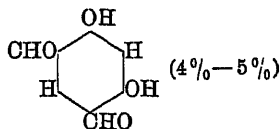
Mehr als zwei Aldehydgruppen lassen sich nicht in den nämlichen Benzolkern einführen nach dem Reimer'schen Verfahren.



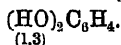
als Nebenprodukt auf bei der Darstellung des Thymotinaldehydes

$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CHO})$  aus Thymol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ .

Tiemann, Lewy, \*B. 10, 2211. Ebenso Resorcendialdehyd



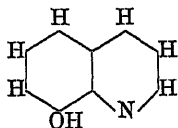
bei Darstellung von Resorcylaldehyd  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$  aus Resorcin



Tiemann, Parrisius, \*B. 13, 2366. Aus Resorcinmonomethyläther zugleich mit zwei Methoxyloxybenzaldehyden  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$  zwei Resorcendialdehydmonomethyläther  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$ , für welche der Stellungsnachweis noch fehlt.

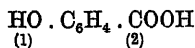
Tiemann, Helkenberg, B. 12, 1003. Aus Orcin  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  neben Orcylaldehyd  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{CHO})$  zwei Orcendialdehyde  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2(\text{CHO})_2$ .

Lippmann, Fleissner, B. 19, 2471. o-Oxychinolin



liefert keinen Aldehyd, sondern hauptsächlich Chinoleukaurin  $[\text{C}_8\text{H}_5(\text{OH})\text{N}]_3\text{CH}$ .

Reimer, Tiemann, \*B. 9, 1268. \*10, 1562. Aus Salicylsäure

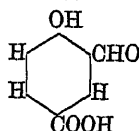


entstehen mit Chloroform p-Aldehydosalicylsäure und

o-Aldehydosalicylsäure , sowie durch Verdrängung

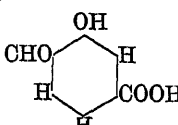
des Carboxyls 1% — 2% Salicylaldehyd  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ .

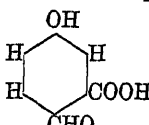
Unter den gleichen Umständen liefert p-Oxybenzoësäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup>

20% (der Säure) o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure  neben

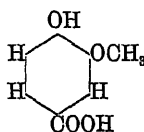
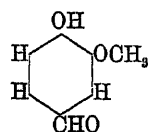
etwas p-Oxybenzaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ . <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup>

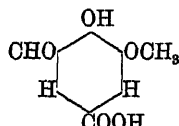
Tiemann, Landshoff, \*B. 12, 1334. Aus m-Oxybenzoësäure

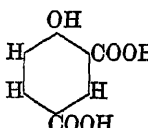
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup> o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure 

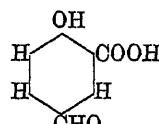
und p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure 

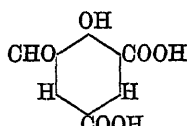
Tiemann, Mendelsohn, B. 9, 1278. Aus Vanillinsäure

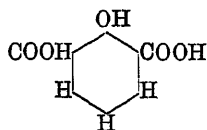
 neben Vanillin 

Aldehydovanillinsäure 

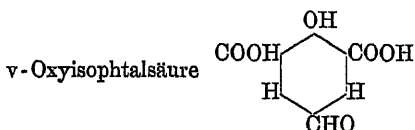
Reimer, \*B. 11, 793. Aus α-Oxyisophtalsäure 

neben p-Aldehydosalicylsäure  Aldehydo-α-Oxyisophtal-

säure 

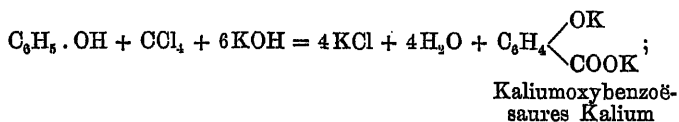
\*S. 795. Aus  $\nu$ -Oxyisophtalsäure

Aldehydo-

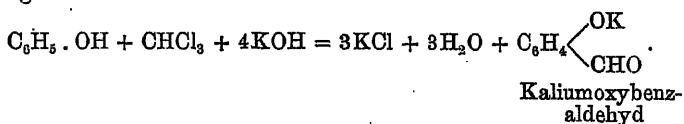


## b. REIMER-TIEMANN'sche Synthese von Oxycarbonsäuren.

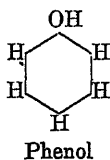
Mit alkalischen Lösungen von Phenolen setzt sich Tetrachlorkohlenstoff ganz analog um wie Chloroform; es entstehen statt Oxyaldehyden Oxycarbonsäuren:



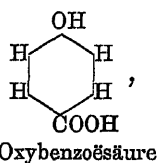
analog:



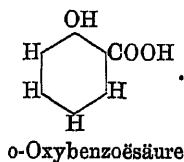
Das Carboxyl tritt überwiegend in Parastellung zum Hydroxyl, nur ganz untergeordnet auch in Orthostellung;



liefert als Hauptprodukt



als Nebenprodukt



Die Methode ist anwendbar auf Phenole, auf ihre Halogen- und Nitroderivate und auf Phenolcarbonsäuren; in der Regel liefert sie mittelmässige Ausbeuten. An Bedeutung



kann sich diese Synthese mit der analogen REIMER'schen Aldehydsynthese deswegen nicht messen, weil für die Darstellung der Körperklasse, wozu sie führt, für die Oxy-carbonsäuren, zwei vorzügliche synthetische Methoden bestehen: die Synthese von KOLBE (Bd. I, 194—202) und die Synthese von SENHOFER und BRUNNER (Bd. I, 202—205). Es werden stets die der Umsetzungsgleichung entsprechenden Gewichtsmengen an Ausgangsmaterial verwendet; die concentrirte wässerige Lösung von Phenol und Alkali wird mit soviel Alkohol versetzt, dass der Tetrachlorkohlenstoff sich eben löst, und dann das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren oder Druckflaschen je nach Art des Phenols auf  $100^{\circ}$ — $140^{\circ}$  erhitzt; der Verlauf ist zu erkennen an der starken Abscheidung von Chlorkalium, welche sich gefahrlos beobachten lässt, da nach dem Erkalten in den Gefäßen kein Druck herrscht.

*Reimer, Tiemann*, B. 9, 1285. *Hasse*, \*B. 10, 2186. Aus Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  p-Oxybenzoësäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  neben geringen Mengen Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .  
 (1) (2) (4)

*Hasse*, \*B. 10, 2187. Aus o-Nitrophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  1% o-Nitrosalicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$  und sehr geringe Mengen o-Nitrop-Oxybenzoësäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$ ; also umgekehrt wie beim Phenol.  
 (1) (2) (6) (4)

\*S. 2188. p-Nitrophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  reagirt leichter als o-Nitrophenol und liefert ohne Beimengung von Isomeren p-Nitrosalicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$ .  
 (1) (4) (2)

S. 2189. Pikrinsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  und o-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ .  
 (1) (2, 4, 6) (2)

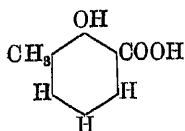
lassen sich nicht carboxyliren.

\*S. 2190. Aus p-Chlorphenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  ohne Isomere p-Chlor-salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \cdot \text{COOH}$ .  
 (1) (4) (2)

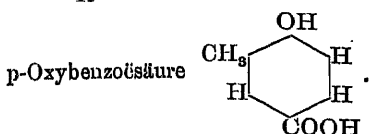
\*S. 2192. Analog aus o-Chlorphenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  m-Chlor-p-Oxybenzoësäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \cdot \text{COOH}$ .  
 (1) (2) (4)

Schall, \*B. 12, 818. Durch 5—6tägiges Erhitzen erhält man:

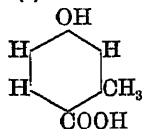
Aus o-Kresol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (1) neben sehr wenig o-Homosalicylsäure (2)



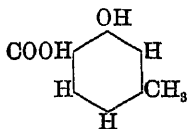
(v-o-Oxy-m-Toluylsäure) 40% des Kresols an o-Homo-



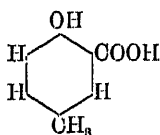
\*S. 819. Aus m-Kresol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (1) 20% p-Oxy-o-Toluylsäure (3)



und weniger wie 1% o Oxy-p-Toluylsäure neben Spuren einer dritten Säure.

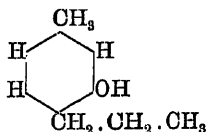


\*S. 821. Aus p-Kresol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (1) nur o-Oxy-m-Toluylsäure (4)



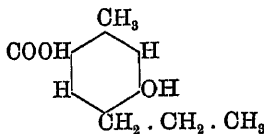
in geringer Ausbeute.

Kobek, B. 16, 2102. 30 g Thymol und 50 g

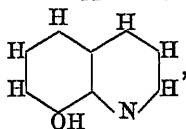


Aetznatron werden in einer gerade hinreichenden Menge Wasser gelöst, 45 g  $\text{CCl}_4$  zugegeben und das Gemisch 8—10 Tage in einer verschlossenen Flasche auf  $100^\circ$  erhitzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, angesäuert, das ausgefallene Oel in Aether aufgenommen, und der ätherischen Lösung die Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung entzogen; die wiederum ausgefällte Säure wird über das Kalksalz gereinigt; man

erhält ausschliesslich p-Thymotinsäure



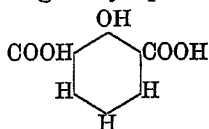
Lippmann, Fleisner, \*B. 19, 2468; \*20, R 564. o-Oxychinolin



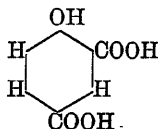
mit Natronlauge und Tetrachlorkohlenstoff am Rück-

flusskühler gekocht, liefert 20%—25% des angewendeten Oxychinolins an o-Oxychinolincarbonsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COOH}$ .

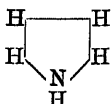
Hasse, B. 10, 2194. Aus Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  entsteht  
(1) (2)  
neben wenig  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure

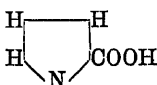


$\alpha$ -Oxyisophtalsäure



c. In gleicher Weise, wie sich die Synthesen von KOLBE und von SENHOFER und BRUNNER von den Phenolen auf die Pyrrole übertragen lassen (Bd. I, 200 und 205), scheint dies auch der Fall zu sein für die Synthesen von REIMER und REIMER-TIEMANN. Bis jetzt liegt erst ein einziger Versuch in dieser Richtung vor.

Ciamician, Silber, B. 17, 1487. Aus Pyrrol  entsteht

Pyrrolcarbonsäure  nach folgender Gleichung:



Der geringen Ausbeute wegen nicht als Darstellungsmethode geeignet; die Synthese gelingt nur mit einer Lösung von Pyrrol in alkoholischem Kali, nicht mit Pyrrolkalium  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$ .

Eine mit den oben besprochenen Synthesen verwandte Reaktion möge hier noch Erwähnung finden.

Natriumalkoholate gehen mit Jodoform sehr verwickelte Umsetzungen ein, wobei nur zum Theil das Jodoform eine Rolle spielt in der Art, dass sein Kohlenstoff in die neu entstandenen Verbindungen eintritt.

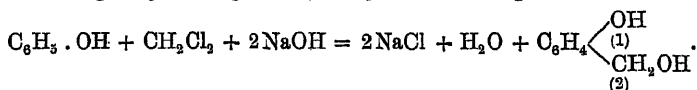
Butlerow, A. 114, 204. 118, 325. Aus Natriumäthylat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{ONa}$  mit Jodoform  $\text{CHI}_3$  neben Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  als Hauptprodukte Akrylsäure  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  und Aethyl- $\alpha$ -Milchsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ .

Gorbow, Kessler, B. 20, R 776. J. pr. 41, 224. Analog aus Natriumisobutylat  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONa}$   $\beta$ -Dimethakrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  und Isobutyl- $\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$  neben Diisobutylmethylenäther  $\text{CH}_2[\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

Sogleich nach Entdeckung der Oxyaldehydsynthese sprach REIMER die Absicht aus, auch Tetrachlormethan und Dichlormethan in das Bereich seiner Versuche zu ziehen; bei analogem Verlaufe musste, wie das Chloroform zu Phenolaldehyden, das Tetrachlormethan zu Phenolcarbonsäuren und das Dichlormethan zu Phenolalkoholen führen.

Während aber die Darstellung von Phenolcarbonsäuren in ziemlich weitem Umfange thatsächlich verwirklicht wurde (REIMER-TIEMANN'sche Synthese), blieb die Erforschung der Reaktionsfähigkeit des Dichlormethans bisher auf einen einzigen Versuch beschränkt.

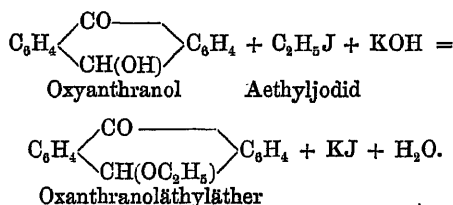
Greene, B. 13, 485 R. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenol (3 g), Aetznatron (4 g), Wasser (5 g) und Methylenchlorid (3 g) auf  $100^\circ$  entsteht in geringer Menge o-Oxybenzylalkohol (Saligenin):



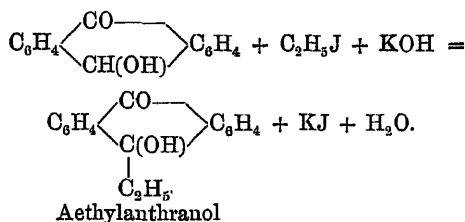
Siehe auch: LIEBMANN, B. 14, 1842.

d. Alkylierung von Oxanthranol, Anthranol und Hydroanthranol.

Durch die Einwirkung von Halogenalkylen auf Oxanthranol in Gegenwart von Alkali sollten bei üblichem Verlaufe der Umsetzung Oxanthranolalkyläther entstehen:

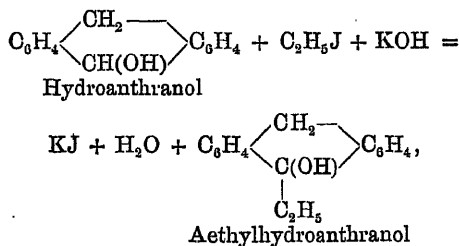


Dies ist jedoch nicht der Fall; das Alkyl tritt nicht an Stelle des Hydroxylwasserstoffs in Sauerstoffbindung, sondern an Stelle des  $\gamma$ -Wasserstoffatoms in Kohlenstoffbindung; es entstehen also Derivate der  $\gamma$ -Homologen des Anthracens:

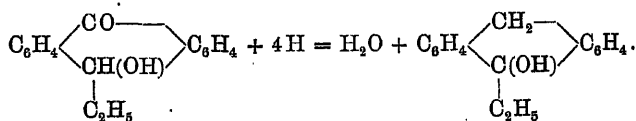


Zu den gleichen Alkyloxanthranolen gelangt man auch, wenn man von Anthrachinon ausgeht und dem Reaktionsgemisch Zinkstaub zusetzt, wodurch in einer Operation die Reduktion des Anthrachinons zu Oxanthranol und die Alkylierung sich vollzieht.

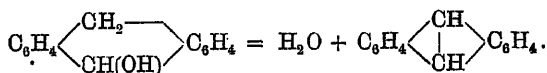
Verstärkt man unter sonst gleichen Umständen den Reduktionsprozess, so erhält man Alkylhydroanthranole anstatt der Alkyloxanthranole; höchst wahrscheinlich verdanken diese Alkylhydroanthranole ihre Entstehung nicht einer Alkylierung des Hydroanthranols im Sinne der Gleichung:



sondern einer nachträglichen Reduktion der ursprünglich gebildeten Alkyloxanthranole:

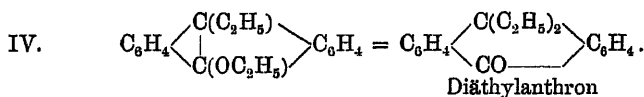
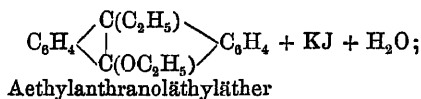
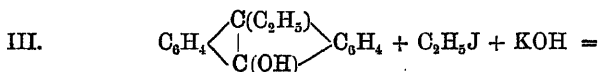
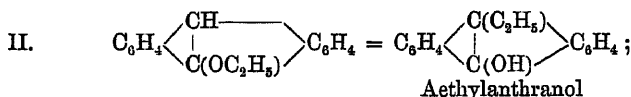
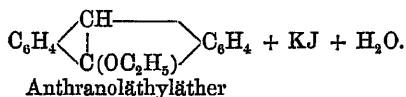
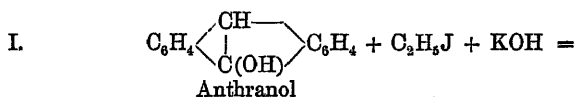


Unmittelbare Einführung von Alkyl in Hydroanthranol, in gleicher Weise wie in Oxanthranol, schlägt fehl in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Hydroanthranols, welches unter Wasserabspaltung in Anthracen übergeht:

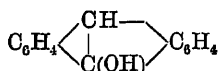


Von dieser Seite her ist also die Frage nicht zu entscheiden; dagegen ist die glatte Reduktion der Alkyloxanthranole zu Alkylhydroanthranolen nachgewiesen.

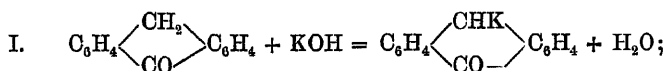
Im Anthranol lassen sich durch Behandlung mit Halogenalkyl und Kalilauge zwei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Alkylreste ersetzen; es ist noch unentschieden, ob hierbei zunächst ein Anthranoläther entsteht, sich umlagert und dann der nämliche Vorgang sich wiederholt:

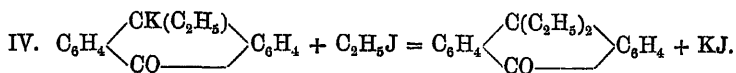
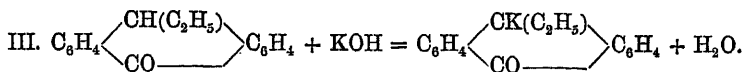
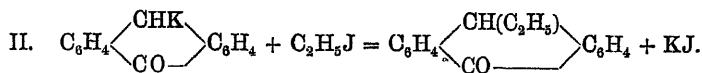


oder ob, was wahrscheinlicher ist, das Anthranol



sich in das isomere Dihydroanthron  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$  umlagert und dieses dann der Alkylierung unterliegt, ähnlich, wie das Desoxybenzoïn und analoge Verbindungen (siehe Bd. I, 98) im Sinne folgender Gleichungen:





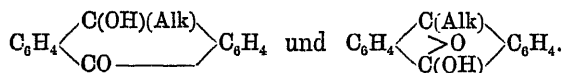
Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass die beiden in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Wasserstoffatome des Dihydroanthrons durch die Nachbarschaft der beiden Phenylreste und durch das in Orthostellung lagernde Carbonyl den Charakter von Säurewasserstoffatomen erhalten.

a. Darstellung von Alkyloxanthranolen. Alkyljodide und Alkylbromide sind gleich geeignet, nur verläuft bei letzteren die Umsetzung weit langsamer. Wenn man das Anthrachinon zuerst zu Oxanthranol reduzirt und dieses dann alkylirt, so erzielt man gute Ausbeuten, geringere, aber immerhin noch befriedigende liefert das bequemere Verfahren, welches die Reduktion und die Alkylierung in eine Operation vereinigt.

Das rohe Oxanthranol (dessen Darstellung siehe: LIEBERMANN, A. 212, 65) wird in luftdicht verschlossenen Flaschen mit einem Ueberschuss von Kalilauge und Halogenalkyl (auf 1 Thl. in Oxanthranol verwandeltes Anthrachinon 1 Thl. Aetzkali, 1,5 Thle. Halogenalkyl und 5 Thle. Wasser) so lange im Wasserbade erwärmt, bis die blutrothe Flüssigkeit sich ganz oder nahezu entfärbt hat; auch schon bei Zimmerwärme geht die Reaktion, wenn häufig durchgeschüttelt wird, in einigen Tagen vor sich. Das überschüssige Halogenalkyl destillirt man ab, filtrirt, wäscht aus und saugt ab; das Filtrat wird weggegossen. Den festen Rückstand zieht man mit heissem 40procentigem Alkohol aus, wobei das beigemengte Anthrachinon ungelöst zurückbleibt, und versetzt die Lösung so lange mit Wasser, bis eben bleibende Trübung eintritt; das manchmal ölig sich abscheidende Oxanthranol wird meist von selbst, sicher und rasch auf Zusatz einiger Krystalle des betreffenden Oxanthranols fest. Behufs völliger Reinigung löst man in möglichst wenig siedendem Benzol und versetzt mit der sechsfachen Menge Petroläther.

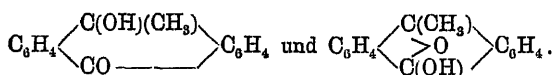
Will man gleichzeitig das Anthrachinon reduzieren und das Oxanthranol alkyliren, so durchfeuchtet man Anthrachinon (120 g) mit einer möglichst geringen Menge von 25procentigem Alkohol, giebt Aetzkali (180 g), Zinkstaub (150—200 g), Wasser (5 Lit.) und Alkylbromid (50 g) zu und erhält am Rückflusskühler 6—8 Stunden in gelindem Sieden unter allmählichem Eintragen von Alkylbromid (50 g). Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wie oben.

Zwei Formeln drücken gleichgut die Eigenschaften der Alkyloxanthranole aus:

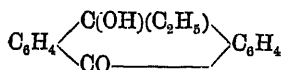


Alle bekannten Vertreter dieser Körperklasse sind sich sehr ähnlich und entsprechen einer der beiden Formeln; nur das Methyloxanthranol tritt in zwei sehr verschiedenen Isomeren auf im Sinne der beiden obigen Formeln.

*Liebermann*, A. 212, 75. B. 21, 1175. Aus Anthrachinon und Methyljodid die beiden isomeren Formen des Methyloxanthranols



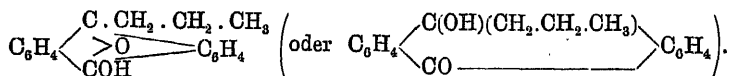
*Liebermann*, \*A. 212, 70. Aethyloxanthranol



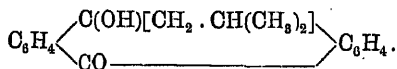
aus Oxanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Aethyljodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

*Hallgarten*, \*B. 22, 1072. Aus Anthrachinon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ,

Propyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , Zinkstaub und Kalilauge Propyloxanthranol

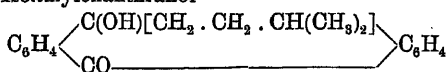


*Liebermann*, \*A. 212, 72. In gleicher Weise mit Isobutylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  Isobutyloxanthranol

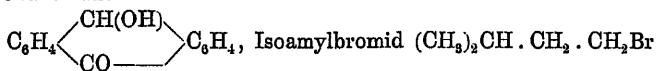




## \*S. 73. Isoamyloxanthranol



aus Oxanthranol



und Kalilauge; auch mit einer Ausbeute von 60% des angewendeten

Anthrachinons aus Anthrachinon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \swarrow \text{CO} \\ \searrow \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Isoamylbromid,

Zinkstaub und Kalilauge.

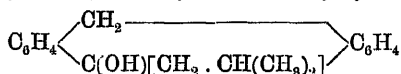
b. Darstellung von alkylirten Hydroanthranolen. Ein Gemisch von Anthrachinon (30 g), mit etwas verdünntem Weingeist durchfeuchtet, Zinkstaub (100 g, möglichst oxydfrei) und Natronlauge (500 g 10procentige Lauge) wird am Rückflusskühler 4 Stunden gekocht und dann unter fortwährendem Sieden im Laufe eines Tages die erforderliche Menge (20 bis 30 g) Alkylbromid zutropfen gelassen; hierauf wird das unveränderte Alkylbromid abdestillirt, die rothe Lösung, aus welcher erhebliche Mengen reines Anthrachinon wiedergewonnen werden können, abgegossen und dem Rückstande, nachdem er lufttrocken geworden ist, das Alkylhydroanthranol mittels Alkohol oder Petroläther entzogen. Die Ausbeuten sind mässig und man stellt die Alkylhydroanthranole besser dar durch Reduktion der Alkyloxanthranole mittels Zinkstaub und wässerigem Ammoniak nach dem von v. PERGER zur Gewinnung des einfachen Hydroanthranols angegebenen Verfahren (J. pr. 23, 139). 1 Thl. Alkyloxanthranol wird mit 2 Thln. Zinkstaub, 8 Thln. Ammoniakflüssigkeit und 5 Thln. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt unter zeitweiligem Zusatze einiger Tropfen Ammoniak, bis die blutrothe Farbe endgültig in Grünlichgelb umschlägt. Die Lösung wird weggegossen, der Bodensatz abfiltrirt und mit Alkohol oder Petroläther ausgezogen. Die Alkylhydroanthranole krystallisiren schwer; ihre Hauptverwendung finden sie zur Darstellung der in  $\gamma$ -Stellung alkylirten Anthracene und für diesen Zweck braucht man eine Krystallisation nicht abzuwarten, sondern man trägt in die rohe alkoholische Lösung so viel Pikrinsäure ein, als sie in der Kälte aufzunehmen vermag und kocht mehrere Stunden

lang; beim Erkalten schiesst eine reiche Krystallisation der Pikrinsäureverbindung des betreffenden homologen Anthracens an; die Mutterlauge, wiederum gekocht, liefert noch eine zweite brauchbare Krystallisation.

*Liebermann, Tobias*, \*B. 14, 800. *Liebermann*, \*A. 212, 100—107. Gewinnung der Alkylhydroanthranole aus Anthrachinon und Alkylbromiden mit Zinkstaub und Lauge.

*Liebermann, Tobias*, \*B. 14, 800. *Liebermann*, \*A. 212, 108. Gewinnung der Alkylhydroanthranole durch Reduktion der Alkyloxanthranole; Verwandlung derselben durch Wasserabspaltung in homologe Anthracene.

*Liebermann, Tobias*, \*B. 14, 802. Isobutylhydroanthranol



aus Anthrachinon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Isobutylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .

\*S. 800. Ebenso aus Anthrachinon und Isoamylbromid Isoamylhydroanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .

### c. Darstellung von Alkylanthronen.

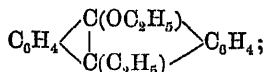
*Liebermann*, B. 21, 1181, Anm. Theoretisches.

*Goldmann*, \*B. 21, 1178; 1180; 2505. Durch Kochen von Anthranol

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  mit Aethyljodid und Kalilauge als Hauptprodukt

Diäthylanthron  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , als Nebenprodukte Anthranol-

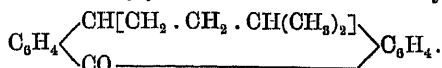
äthyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Aethylanthranoläthyläther



Trennungungsverfahren genau beschrieben.

*Hallgarten*, \*B. 21, 2508. Aus Anthranol und Methyljodid Dimethylanthon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .

\*S. 2509. Aus Isoamyljodid und Anthranol Isoamylhydroanthron



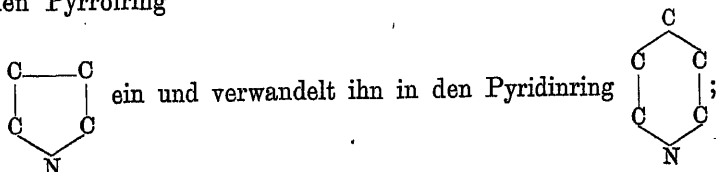
\*S. 2509. Dibenzylanthron  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  aus Anthranol und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .

Hallgarten, \*B. 22, 1069. Aus Anthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Propyljodid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$  die beiden tautomeren Formen des alkylirten Anthranols, Dipropylanthon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  und Propylanthranolpropyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .

Die Analogie zwischen der Alkylierung des Dihydroanthrons (Anthranols) und des Homo-o-phthalimids (Bd. I, 104) ist unverkennbar, was gleichfalls dafür spricht, dass hier wie dort eine metallorganische Verbindung als Zwischenprodukt auftritt.

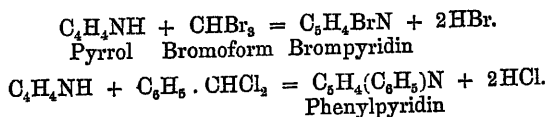
#### d. Synthese von Pyridinen aus Pyrrolen.

CIAMICIAN und DENNSTEDT machten im Jahre 1881 die überraschende Beobachtung, dass durch Erhitzung von Pyrrolkalium mit Chloroform Chlorpyridin entsteht; hierbei schiebt sich ein Kohlenstoffatom, aus dem Chloroform stammend, in den Pyrrolring

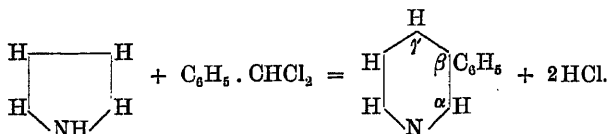
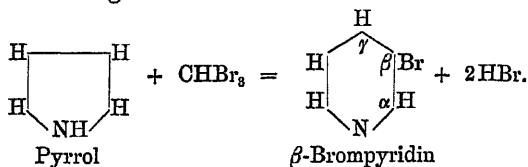


diese merkwürdige Verwandlung eines fünfgliedrigen Ringes in einen sechsgliedrigen stand ganz ohne Analogie da, bis E. FISCHER und STECHE im Jahre 1887 die Ueberführung von Indolen in Dihydrochinoline (siehe Bd. II, 89) kennen lehrten.

Pyrrol und eine Reihe seiner Homologen werden durch tri- und dihalogenisirte Methane unter Halogenwasserstoffabspaltung in die entsprechenden Abkömmlinge des Pyridins umgewandelt:



Das dem Ring neu eingefügte Methankohlenstoffatom tritt stets in  $\beta$ -Stellung:

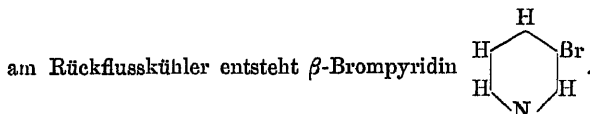


Es ist keineswegs erforderlich, Pyrrolkalium  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$  anzuwenden; ein Gemisch von Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NH}$  und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung thut denselben Dienst. Die Ausbeuten sind mässig oder gering; diese theoretisch höchst interessante Synthese hat demnach als Darstellungsmethode nur untergeordneten Werth; zur Reinigung der Rohprodukte eignen sich die schwerlöslichen Pikrate der Pyridinbasen sehr gut.

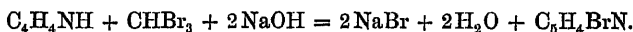
*Ciamician*, B. 19, R 554. *Ciamician*, Silber, B. 20, 192. *Magnanini*, B. 21, 1940. Nachweis, dass allgemein bei der Ueberführung von Pyrrolen in Pyridine (Indolen in Chinoline) das neu eintretende Ringkohlenstoffatom die  $\beta$ -Stelle einnimmt.

*Ciamician*, *Dennstedt*, B. 14, 1154. Aus Pyrrolkalium  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK}$  und Chloroform  $\text{CHCl}_3$   $\beta$ -Chlorpyridin  $\beta\text{-Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

*Ciamician*, *Dennstedt*, B. 15, 1173. Beim Erwärmen eines Gemisches von Pyrrolkalium und Bromoform  $\text{CHBr}_3$  in ätherischer Lösung



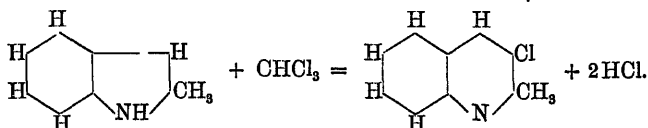
*Ciamician*, Silber, \*B. 18, 723.  $\beta$ -Brompyridin  $\beta\text{-BrC}_5\text{H}_4\text{N}$  wird bequemer dargestellt durch Kochen eines Gemisches von Pyrrol, Bromoform und Natriumäthylat in alkalischer Lösung am Rückflusskühler, wobei die nachstehender Gleichung entsprechenden Mengenverhältnisse angewendet werden:



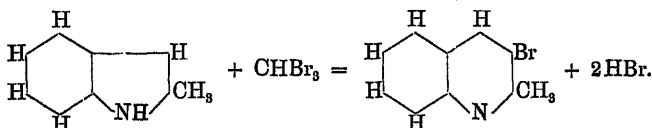
Ausbeute mittelmässig.

*Ciamician*, *Dennstedt*, B. 14, 1162. Aus einem Gemisch isomerer Methylpyrrole  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{NH}$  mit Chloroform ein Gemisch von Chlorpicolinen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}$ .

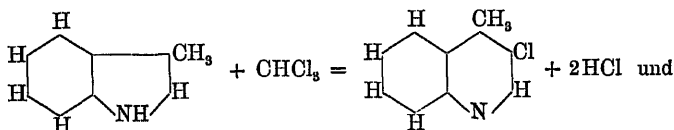
*Magnanini*, \*B. 20, 2609. Aus Methylketol, Natriumäthylat und Chloroform in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler  $\beta$ -Chlorchinaldin:



\*S. 2610. Mittels Bromoform ganz analog  $\beta$ -Bromchinaldin:

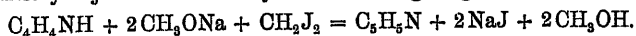


\*S. 2612. Ebenso aus Skatol und Chloroform  $\beta$ -Chlorlepidin:



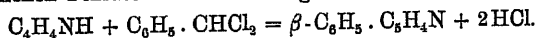
\*S. 2613 mit Bromoform  $\beta$ -Bromlepidin  $(\text{CH}_3)_\gamma(\text{Br})_\beta\text{C}_9\text{H}_5\text{N}$ .

*Dennstedt, Zimmermann*, B. 18, 3316. Aus Pyrrol, Natriummethylat und Methylenjodid im Rohr Pyridin in sehr geringer Ausbeute:



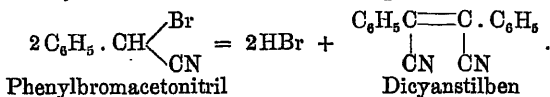
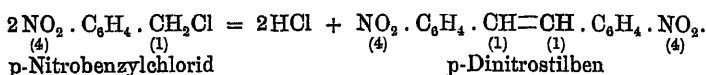
Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reagiert nicht analog. (*Ciamician, Dennstedt*, B. 14, 1161).

*Ciamician, Silber*, \*B. 20, 192. Aequivalente Mengen Pyrrol (5 g), Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  (12 g) und Natriumäthylat (3,5 g Na in 50 ccm absolutem Alkohol) werden 6 Stunden im Rohr auf  $160^\circ$ — $170^\circ$  erhitzt. Den Röhreninhalt säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, treibt mit Dampf die nichtbasischen Bestandtheile über, giesst die Lösung vom Harze ab, entzieht demselben durch nochmaliges Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure den Rest von Base und dampft die vereinigten Flüssigkeiten ziemlich stark ein; dann filtrirt man, macht alkalisch und schüttelt mit Aether aus; das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel ist rohes  $\beta$ -Phenylpyridin, welches mittels seines schwerlöslichen Pikrates leicht zu reinigen ist.

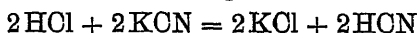


#### e. Synthese von Stilbenderivaten.

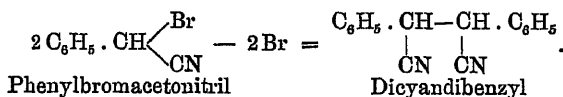
Eine Reihe von in der Seitenkette monohalogenisirten Abkömmlingen des Toluols gehen durch Einwirkung von Alkalien oder Cyankalium in Stilbenderivate über, indem 2 Mol. derselben unter Abgabe von 2 Mol. Halogenwasserstoff zu einem Stilben sich vereinigen:



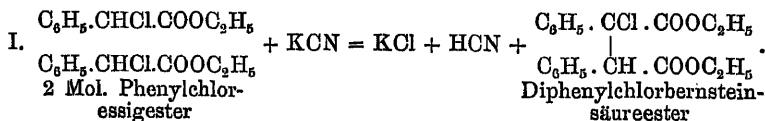
Das einfache Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Bromid u. s. w. sind zu dieser Reaktion nicht befähigt, sondern nur solche Derivate derselben, deren Halogen durch den Eintritt saurer Reste (wie  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  u. s. w.) an geeigneter Stelle leicht beweglich gemacht worden ist. In Folge dieser lockeren Bindung des Halogens wirkt manchmal Kalilauge zu heftig ein; man ersetzt sie daher zweckmässig durch eine Cyankaliumlösung, wie dies ja auch in anderen Fällen geschieht; nicht immer jedoch reagiert das Cyankalium ganz entsprechend dem Aetzkali im Sinne der Gleichung:

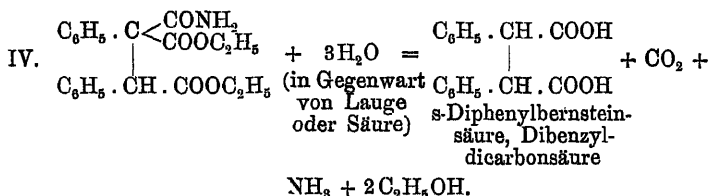
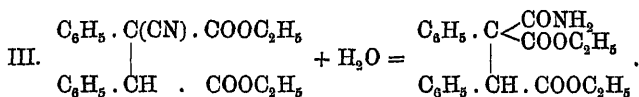
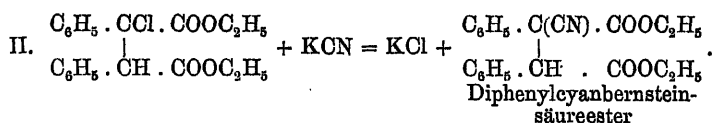


unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, sondern häufig unter Halogenabspaltung, so dass nicht Abkömmlinge des s-Diphenyläthylens, des Stilbens, sondern solche des s-Diphenyläthans, des Dibenzyls entstehen; z. B.:



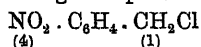
Diese Halogenentziehung durch Cyankalium ist ein sekundärer Prozess; ursprünglich wird Halogenwasserstoff abgespalten, und zwar 1 Mol. aus 2 Mol. des in der Seitenkette halogenisierten Toluolabkömmlings; es entsteht hierdurch ein monohalogenisiertes Derivat des Dibenzyls, welches mit Kaliumcyanid sich normal zum entsprechenden Dibenzylmonocyaninderivat umsetzt; solche sekundäre oder tertiäre Cyandibenzyl-derivate gehen aber sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in Dibenzyl-derivate über, welche an Stelle des Cyans Wasserstoff enthalten.





FRANCHIMONT entdeckte die Bildung von Dibenzyldicarbonsäure aus Phenylbromessigester im Jahre 1872, STRAKOSCH die Darstellung des p-Dinitrostilbens aus p-Nitrobenzylchlorid im Jahre 1873.

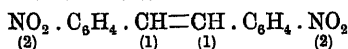
Strakosch, \*B. 6, 328. *Elbs, Bauer, J. pr. 34, 343. B. 19, R 688.* Eine warme alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid



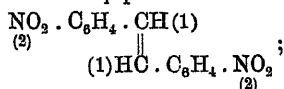
wird in überschüssige wässrige Kalilauge eingegossen, der sofort ausfallende Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, mit etwas Weingeist ausgekocht, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt; Ausbeute an p-Dinitrostilben  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  sehr gut. (4) (1) (1) (4)

*Elbs, J. pr. 34, 341. B. 19, R 687. Bischoff, \*B. 21, 2072.* 17 g o-Nitrobenzylchlorid  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  werden in 50 g 96procentigem (2) (1)

Alkohol warm gelöst und mit einer kalten Lösung von 5,6 g Aetzkali in 56 g Alkohol gemischt; nach einiger Zeit wird die abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit kaltem Alkohol gedeckt und mit Wasser ausgekocht; die Ausbeute an o-Dinitrostilben

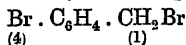


beträgt im günstigsten Falle 50% der berechneten Menge; es entstehen zwei geometrisch Isomere: Hauptprodukt: trans-o-Dinitrostilben



Nebenprodukt: cis-o-Dinitrostilben  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(1) \parallel \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(1)$  (2) (2)

*Elbs*, J. pr. 34, 341. B. 19, R 687. p-Brombenzylbromid



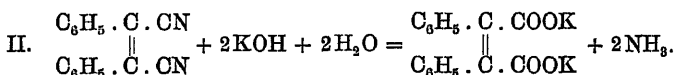
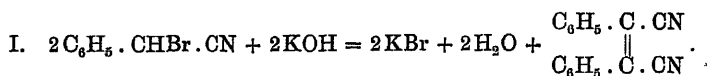
reagirt nicht analog dem o- und dem p-Nitrobenzylchlorid.

*Reimer*, B. 14, 1798. Aus Phenylbromacetonitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CN}$  mit weingeistigem Cyankalium Dicyanstilben  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$  und Dicyandibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; bei 3 Mol. Nitril auf 1 Mol. Kaliumcyanid bleibt ein grosser Theil des Nitrils unangegriffen, es entsteht aber reines Dicyanstilben; bei mehr Cyankalium bildet sich auch Dicyandibenzyl und bei einem Ueberschuss von ersterem überwiegt das letztere.

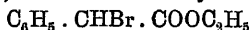
*Reimer*, B. 14, 1800. Eine Lösung von Phenylbromacetonitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CN}$  in alkoholischem Kali erhitzt sich von selbst bis zum Sieden und enthält dann stilbendicarbonsaures Kalium; nach dem Verreiben des Alkohols fällt Salzsäure bis zu 45% des angewandten Nitrils

an Stilbendicarbonsäureanhydrid

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \rangle \text{O} \text{ aus:}$$

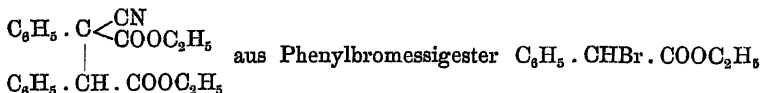
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$$


*Franchimont*, B. 5, 1048. Aus Phenylbromessigester



und Cyankalium in alkoholischer Lösung im Rohr bei 100° Dibenzyl-dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Poppe*, \*B. 23, 113. Erklärung der Wirkung des Cyankaliums auf Grund eingehender Versuche. Darstellung von Diphenylcyanbernsteinsäureäthylester



bezw. Phenylchloroessigester; analog die Gewinnung der entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Isoamylester.

*Bamberger*, \*B. 19, 2635. (*Gabriel, Bergmann*, B. 16, 2064.) Darstellung von o-Dinitrocyandibenzyl  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

(2)                      (1)                      (1)                      (2)

Bei der Umsetzung zwischen o-Nitrobenzylchlorid  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$

(2)                      (1)

und Cyankalium in alkoholischer Lösung entstehen vier Körper: Als Hauptprodukte o-Nitrobenzylcyanid  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (a) und o-Dinitro-

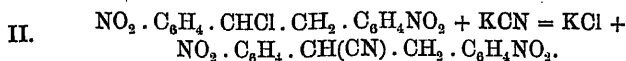
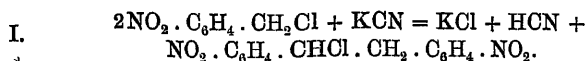
(2)                      (1)

cyandibenzyl  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  (b); als Nebenpro-

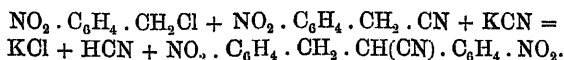
(2)                      (1)                      (2)

dukte ein Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$  (c) und einer  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$  (d). o-Dinitrocyandibenzyl bildet sich nach den Gleichungen:

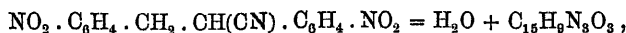




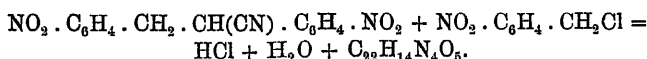
Oder auch, wie durch direkte Versuche nachgewiesen ist, aus o-Nitrobenzylchlorid und o-Nitrobenzylcyanid in Gegenwart von Cyankalium:



Verwendet man für die letztgenannte Halogenwasserstoffabspaltung statt Cyankalium Kaliumcarbonat, so erhält man beträchtliche Mengen der Substanzen (c) und (d) neben (b); denn (c) bildet sich ziemlich glatt aus (b) beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung:



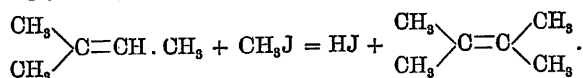
und (d) unter den gleichen Umständen aus einem Gemische von (b) und o-Nitrobenzylchlorid:



### 3. Entziehung von Halogenwasserstoff durch Bleioxyd.

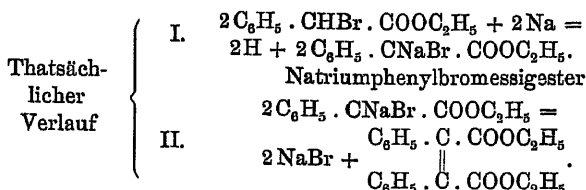
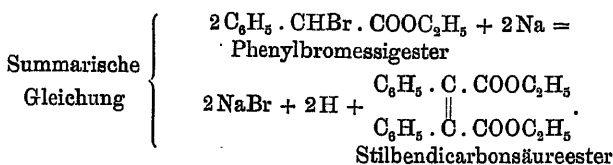
Das Bleioxyd hat bis jetzt nur eine vereinzelte Anwendung zur Synthese durch Abspaltung von Jodwasserstoff gefunden.

*Eltekow*, B. 11, 412. *Butlerow*, B. 11, 413. *Eltekow*, B. 16, 398 R. Ein Gemisch aus Trimethyläthylen und Methyljodid mit Bleioxyd im Rohr auf 210°—215° erhitzt, liefert Tetramethyläthylen neben einer geringen Menge Heptylen  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ :



### 4. Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Natrium.

Aus den Estern einiger halogenisirten Säuren wird durch Natrium Halogenwasserstoff abgespalten, d. h. es bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Halogennatrium. Natürlich muss dieser Vorgang als eine sekundäre Reaktion aufgefasst werden, denn unmittelbar kann das Natrium nur Halogen, nicht aber Halogenwasserstoff aus einer Verbindung entziehen. Der Verlauf der Umsetzung ist so, dass zuerst unter Verdrängung von Wasserstoff eine metallorganische Verbindung entsteht, welche nachher Halogennatrium abspaltet unter Bildung von Resten, die sich aneinanderlagern.

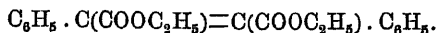


Vorerst hat die Reaktion lediglich theoretisches Interesse.

*Rügheimer*, \*B 15, 1626. Aus Phenylbromessigester

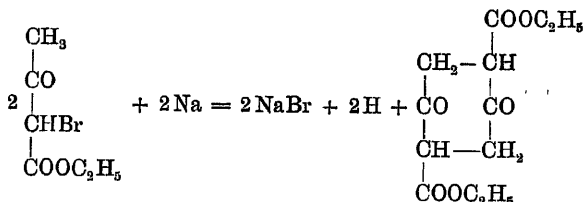


mit Na Stilbendicarbonsäureester

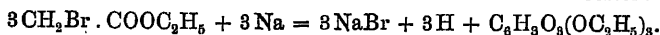


Erklärung des Verlaufes der Reaktion.

*Düberg*, B. 15, 1385. 16, 136. A. 213, 182. Durch die Einwirkung von Natrium auf Bromacetessigester Succinylbernsteinsäureester:

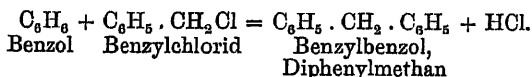


*Baeyer*, A. 135, 306. Aus Bromessigester  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  mit Natrium Aceconitsäureester und den isomeren Citracetsäureester:

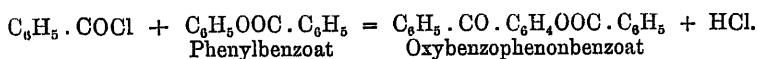
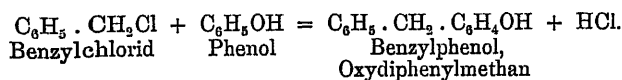
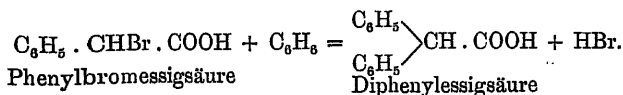
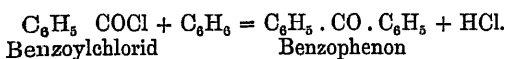


5. Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart von Zink, Eisen, Kupfer oder Silber: **ZINKE'sche Synthese.**

Im Jahre 1870 beobachtete **ZINKE**, dass beim Eintragen von etwas Zinkstaub in ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Benzylchlorid unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung Diphenylmethan entstand:



Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung zeigte, dass hier eine allgemeine Reaktion vorlag, welche stets in der Weise verläuft, dass aromatisch gebundener Wasserstoff mit in fetter Bindung befindlichem Halogen zusammen als Halogenwasserstoff austritt, während die beiden organischen Reste sich aneinanderlagern; z. B.



Aehnlich wie Zink, jedoch minder günstig, wirkt Eisen und ausnahmsweise auch Kupfer oder Silber. Eine genügende Erklärung für die merkwürdige Synthese fehlt; die Wirkung des Zinks ist fermentartig; eine geringe Menge bringt die Reaktion in lebhaften Gang und wenn dieselbe erlahmt, so wird sie durch einen weiteren kleinen Zusatz von Zink wieder aufgefrischt; ist sie schliesslich zu Ende, so findet man das meiste Zink unverändert vor; ein Theil verwandelt sich in Chlorzink, eine Substanz, welche in vielfacher Anwendung als halogenwasserstoffabspaltendes Kondensationsmittel steht; doch gerade in den Fällen, wo durch Zinkstaub gute Ausbeuten erzielt werden, lässt er sich durchaus nicht durch Chlorzink ersetzen und ebenso umgekehrt. Einen Fingerzeig für die Wirkungsweise des Zinks giebt die Beobachtung, welche GRUCAREVIC und MERZ gelegentlich der Darstellung des Naphtylphenylketons  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  nach der ZINCKE'schen Synthese aus Naphtalin und Benzylchlorid machten; die genannten Substanzen zeigten keinerlei Wechselwirkung, auch nicht auf Zusatz von Benzoësäure oder Phosphorpentachlorid; sobald aber nur Spuren von Benzoësäure und Phosphorpentachlorid gleichzeitig zugegeben wurden, erfolgte Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Keton; gerade wie mit Zinkstaub konnte

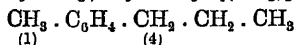
die erlahmende Reaktion durch eine weitere Gabe von Benzoëssäure und Phosphorpentachlorid wieder in lebhaften Gang gebracht werden. Benzoëssäure und Phosphorpentachlorid setzen sich, wie folgt, um:



Die Salzsäure im Entstehungszustande ist es also, welche wie ein Ferment das Gemisch von Naphtalin und Benzoylchlorid zur Salzsäureabspaltung anregt, und ähnlich dürfte die Wirkung des Zinks dadurch sich erklären, dass die geringen Mengen Salzsäuregas, welche es nachweislich beim Zusammentreffen mit Benzoylchlorid, Benzylchlorid u. s. w. entwickelt, die Veranlassung zur Salzsäureabspaltung in Masse aus dem Gemische von derartigen Chloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen bezw. Phenolen u. dergl. werden. An Werth als Darstellungsmethode hat die ZINCKE'sche Synthese durch die Synthese von FRIEDEL und CRAFTS, welche noch weit allgemeiner anwendbar ist und meist bessere Ausbeuten liefert, beträchtlich eingebüsst; es wird deshalb hier auf eine genaue allgemeinere Darlegung der einzuhaltenden Versuchsbedingungen verzichtet, dafür aber in einigen Fällen, wo dem Verfahren auch jetzt noch vor anderen der Vorrang gebührt, auf Einzelheiten eingegangen.

#### a. Synthese von Kohlenwasserstoffen.

*Zincke*, A. 159, 347. Aus Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  bezw. Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ , Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , Cymol



mit Kupferpulver im Einschmelzrohr Diphenylmethan, Tolyphenylmethan u. s. w. Besser wirkt Eisen und noch mehr Zink, da hiermit die Reaktion schon beim Kochen am Rückflusskühler erfolgt.

\*S. 374. Darstellung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Zinkstaub; Ausbeute mässig;

70 g  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus 300 g  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und 140 g  $\text{C}_6\text{H}_6$ ;

siehe auch: *Doer*, B. 5, 795.

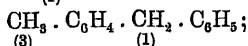
*Zincke*, \*A. 161, 93. Aus Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  mit Zinkstaub Tolyphenylmethan, Hauptprodukt p-Tolyphenylmethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Nebenprodukt o-Tolyphenylmethan

$\underset{(2)}{\text{CH}_3} \cdot \underset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , keine merklichen Mengen an Metaderivat. Ausbeute befriedigend; 200 g Tolyphenylmethan aus 400 g Benzylchlorid.

*Zincke*, B. 5, 799. *Zincke*, *Blatzbecker*, B. 9, 1761. m-Xylylphenylmethan (Benzylisoxytol)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$  (1.3) und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .

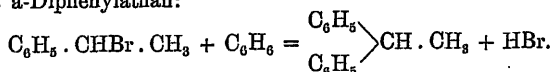
*Zincke*, B. 5, 799. Analog aus p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  p-Xylylphenylmethan (Benzyl-p-Xylol)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (1.4) (2).

*Klippert*, B. 12, 2300. *Senff*, A. 220, 231. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und m-Xylylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  m-Tolylphenylmethan (3) (1)



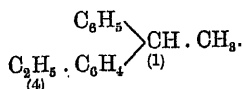
Ausbeute sehr gering; Reinigung schwierig.

*Radziszewski*, B. 7, 142. Aus Benzol und Phenylbromäthyl in guter Ausbeute a-Diphenyläthan:

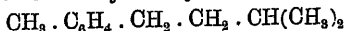


*Bandrowski*, B. 7, 1016. Analog mit Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  a-p-Tolylphenyläthan  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (1) (4)

*Radziszewski*, B. 6, 494. Ebenso mit Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  a-p-Aethylphenylphenyläthan (a-p-Aethyldiphenyläthan)

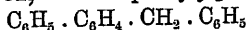


*Pabst*, B. 9, 503. Methylisoamylbenzol



aus Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Isoamylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .

*Goldschmidt*, J. 1881, 360. Diphenylphenylmethan



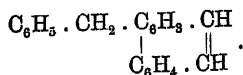
aus Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ; man erhält ein durch fraktionierte Krystallisation trennbares Gemisch aus p-Diphenylphenylmethan (p-Benzoyldiphenyl)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Iso-(o-?) (1) (4)

Diphenylphenylmethan.

S. 363. Mit Benzylchlorid aus Fluoren  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH}_2$  Fluorylphenyl-

methan (Benzylfluoren)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH}_2$  und aus Phenanthren

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \end{array}$  Phenanthrylphenylmethan (Benzylphenanthren)



*Choynacki*, A. 218, 377. Sehr geringe Ausbeute an Allylbenzol  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Benzol und Allyljodid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  oder Bromid im Rohr bei  $100^\circ$ .

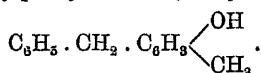
*Böttger*, B. 12, 976. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  geringe Mengen von Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ .

### b. Synthese von Phenolen.

*Paternò*, J. 1872, 405. Oxydiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (Benzylphenol) aus Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  in Gegenwart von Zinkstaub. Siehe auch: *Liebmann*, B. 15, 152.

*Paternò*, J. 1871, 468. Methoxydiphenylmethan (Anisylphenylmethan)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  analog aus Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$  und Benzylchlorid.

*Paternò, Mazzara*, J. 1878, 591. Analog aus Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  und Benzylchlorid Kresylphenylmethan (Benzylkresol)



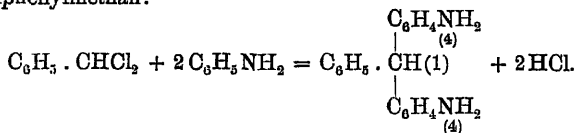
*Mazzara*, J. 1879, 521. Aus Phenol und Xylylchlorid



Oxyphenyltolylmethan (Xylylphenol)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ .

### c. Synthese von Aminen.

*Böttger*, B. 11, 276; 840. 12, 975. 13, 958. *O. Fischer*, B. 13, 669. Aus Benzylidenchlorid und Anilin in Gegenwart von Zinkstaub p-Diamidotriphenylmethan:



Ausbeute: 25 g reine Base aus 100 g Benzylidenchlorid.

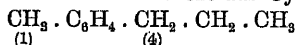
### d. Synthese von Ketonen.

*Grucarevic, Merz*, B. 6, 1243. Zwischen Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  in Gegenwart von Zinkstaub selbst im Rohr bei  $200^\circ$  unvollständige Umsetzung; mangelhafte Ausbeute an Benzophenon



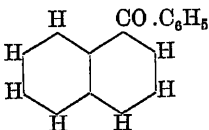
S. 1243. Etwas besser, aber immer noch unbefriedigend bildet sich Tolyphenylketon (hauptsächlich die Paraverbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) aus Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  und Benzoylchlorid.

S. 1244. Bedeutend leichter entsteht aus Cymol

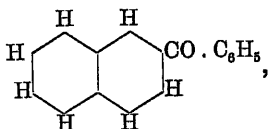


und Benzoylchlorid Cymylphenylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; Ausbeute mittelmässig.

*Grucarevic, Merz, \*B. 6, 1238. Elbs, Steinike, B. 19, 1965. Elbs, \*J. pr. 35, 503. Roux, B. 21, R 358.* Benzoylchlorid und überschüssiges Naphtalin werden in einem Kolben zum Sieden erhitzt und einige linsengrosse Stückchen Zink hineingeworfen oder ein schmaler Zinkstreifen an einem Kupferdrahte in das Gemisch eingehängt, wodurch in Zeit von einer Stunde die Umsetzung unter lebhafter Salzsäureentwicklung vollendet ist, was man am Verschwinden des stechenden Geruches des Benzoylchlorides erkennt. Die Reaktionsmasse wird ohne weiteres destilliert und das oberhalb 300° siedende gelbe Oel für sich aufgefangen, in Aether gelöst und Weingeist zugesetzt. Die erste Krystallisation besteht

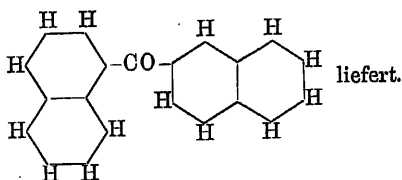
aus reinem  $\alpha$ -Naphtylphenylketon , die. späteren

aus eine Gemenge von diesem und  $\beta$ -Naphtylphenylketon

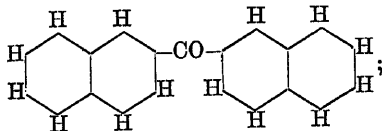


welches nur durch langwierige fraktionirte Krystallisation zu trennen ist. Die Gesamtausbeute an Keton beträgt 70% der Theorie, und das Produkt enthält überwiegend  $\alpha$ -Keton, wovon man die Hälfte vom Gewichte des Rohketones sofort rein erhält.

*Grucarevic, Merz, \*B. 6, 1241.* Genau nach obiger Vorschrift aus  $\alpha$ -Naphtoylchlorid  $C_{10}H_7.COCl$  und Naphtalin ein Rohketon, welches beim Umkrystallisiren 60% der berechneten Menge an  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylketon



\*S. 1242. Ebenso aus  $\beta$ -Naphtoylchlorid  $C_{10}H_7.COCl$  und Naphtalin zwei physikalisch verschiedene Formen von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylketon



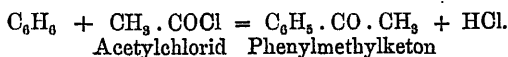
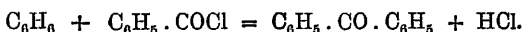
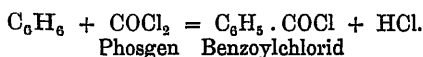
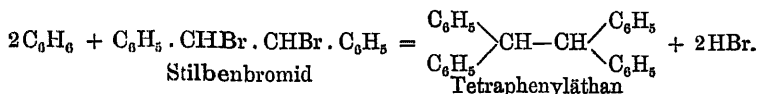
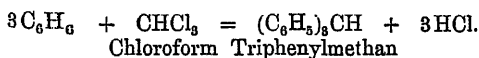
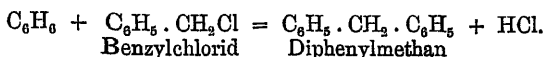
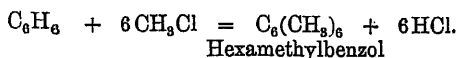
Ausbeute 60% der Theorie. Eisen kann in diesen Fällen das Zink ersetzen, bietet aber keinerlei Vortheile.

### e. Synthese von Oxyketonen.

*Grucarevic, Merz, \*B. 6, 1245.* Beim Kochen von Benzoylchlorid (2 Mol.) und Phenol (1 Mol.) mit einigen Zinkstückchen am Rückfluss-







Aromatisch gebundenes Halogen, selbst wenn es durch den Einfluss anderer Substituenten leicht beweglich gemacht ist, reagiert niemals wie solches in fetter Bindung; so lässt sich z. B. der s-Trinitrophenylrest  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-(1)$  mittels Pikrylchlorid  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}$ , dessen Chlor sogar schon durch Wasser herausgenommen wird, keineswegs mit Hilfe der Methode von FRIEDEL-CRAFTS in aromatische Kohlenwasserstoffe einführen.

Wie das einfache Benzol reagiert auch das Thiophen, die Benzole und Thiophene mit Seitenketten, sofern nicht alle aromatischen Wasserstoffatome ersetzt sind, und meistens auch das Naphtalin. Die complicirteren Kohlenwasserstoffe dagegen, Anthracen, Phenanthren u. dergl. liefern gewöhnlich schlechte Ergebnisse, weil sie durch das Chloraluminium leicht zersetzt werden, ein Uebelstand, welcher mitunter auch beim Naphtalin schon fühlbar wird.

Durch saure Reste, die in das Molekül des Kohlenwasserstoffs eintreten, wird die Reaktionsfähigkeit vermindert oder ganz aufgehoben; Brombenzol setzt sich noch analog dem Benzol mit Halogenalkylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid

um, aber schwierig und unvollständig; Nitrobenzol reagirt gar nicht und selbst im  $\alpha$ -Nitronaphtalin reicht die eine Nitrogruppe aus, um sämtliche Wasserstoffatome des ganzen Naphtalinringes gegen die Einwirkung des Chloraluminiums zu schützen. Ebenso ungeeignet wie die Nitrokörper erweisen sich die Carbonsäuren; denn abgesehen davon, dass durch die Carboxylgruppe die Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Kernes vermindert wird, äussert sich auch die Bildung von Aluminiumsalzen complicirter Natur sehr störend; Veresterung der Säuren hilft wenig; Aldehyde geben eine ganze Reihe meist sehr schwer zu trennender Produkte, weil nicht bloss Wasserstoff des Kernes zur Halogenwasserstoffbildung, sondern auch der Aldehydsauerstoff zur Wasserabspaltung in Mitleidenschaft gezogen wird und überdies noch Reduktionsprocesse nebenherlaufen.

Phenole reagiren leicht, liefern aber in Folge des zersetzenden Einflusses der Hydroxylgruppe auf das Chloraluminium eine Menge unbequemer Nebenprodukte; Verätherung des Hydroxyls hilft diesem Uebelstande vollkommen ab und die Phenoläther stehen in Betreff ihrer Brauchbarkeit zur FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese den Kohlenwasserstoffen nicht nach.

Was die in Reaktion gebrachten Halogenalkyle anbelangt, so sind im Allgemeinen Chloride und Bromide gleichwerthig; Jodide eignen sich weniger, weil der abgespaltene Jodwasserstoff in bekannter Weise reducirend wirkt.

Säurechloride reagiren gewöhnlich noch leichter als Halogenalkyle. Vorsicht ist nöthig bei solchen Halogenverbindungen, welche aromatische Kerne enthalten, da solche leicht unter sich in Reaktion treten; Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  z. B. ist geneigt, durch Eingriff des Chlors in den Phenylrest anderer Benzylchloridmoleküle Anthracen und sonstige hochmolekulare Kohlenwasserstoffe zu bilden.

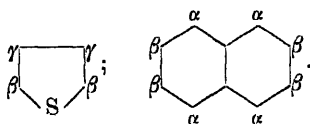
Saure Gruppen im Molekül des Halogenderivates, sofern sie keinen zerstörenden Einfluss auf das Aluminiumchlorid ausüben, schaden nicht, erleichtern im Gegentheile manchmal die Reaktion, indem sie die Halogenatome beweglicher machen; so reagirt Chlorpikrin  $CCl_3 \cdot NO_2$  besser wie Chloroform

$\text{CHCl}_3$ , o-Nitrobenzylchlorid  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und m-Nitrobenzoylchlorid  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$  ebenso gut wie Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ . Gechlorte Aldehyde und Säuren liefern complicirte Gemenge von Körpern und sind überhaupt wenig geeignet, weil sekundäre Reaktionen die normale überwuchern.

Mit Polyhalogenverbindungen verläuft die Synthese selten ganz glatt, und ungesättigte Halogenalkyle liefern niemals die entsprechenden Reaktionsprodukte, sondern unterliegen den mannigfaltigsten Veränderungen, als deren Ergebniss fast stets gesättigte Verbindungen auftreten.

Amidogruppen, einerlei ob sie in dem Molekül der Wasserstoff oder Chlor abgebenden Substanz lagern, stören nur in dem Falle nicht, dass sie keine merklichen basischen Eigenschaften äussern; trifft dies nicht zu, wie bei den meisten Aminen, so sind derartige Substanzen als Ausgangsmaterial unbrauchbar, weil sie das Chloraluminium zersetzen.

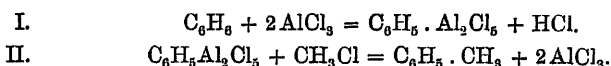
Unverkennbar herrscht eine grosse Regelmässigkeit in Betreff der Stellung, welche die neu eingeführten organischen Reste im Benzolkern einnehmen; bei Benzolen mit Seitenketten tritt die neue Gruppe vorwiegend in die Parastellung, untergeordnet in die Orthostellung, nur ausnahmsweise oder wenn eine andere Möglichkeit ausgeschlossen ist, in die Meta-stellung; die Bildung von Paraderivaten ist so sehr bevorzugt, dass unter Umständen, wo dieselbe ausgeschlossen ist, manchmal gar keine Reaktion eintritt. Bei Abkömmlingen des Thio-phen- und Naphtalinkernes findet die Einlagerung überwiegend an  $\beta$ -Stelle bezw. an  $\alpha$ -Stelle statt:



Eine völlig befriedigende Erklärung der Wirkungsweise des Aluminiumchlorides fehlt noch, trotz der zahlreichen hierauf abzielenden Untersuchungen und der aussergewöhnlich vielfachen Anwendung, deren sich dieses Kondensationsmittel er-

freut. Sicherlich hat es in weitaus den meisten Fällen nicht die fermentartige Wirkung, wie sie dem Zinkstaube eigenthümlich ist; sondern es müssen den umzusetzenden Mengen organischer Substanz annähernd äquivalente Mengen Aluminiumchlorid zugegeben werden; auch ist nach Vollendung der Reaktion keineswegs das synthetisch gewonnene Produkt und das Chloraluminium als mechanisches Gemenge vorhanden, sondern fast ausnahmslos bildet das Reaktionsprodukt eine zähe, mehr oder weniger feste, dunkelbraune oder schwarzviolette Masse, bestehend aus einer complicirten Aluminiumverbindung, welche erst durch Zusatz von Wasser zersetzt wird in basische Aluminiumchloride und die gewünschte organische Substanz.

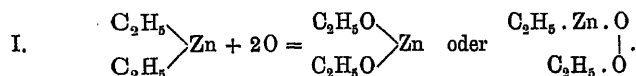
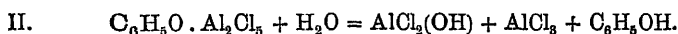
Nachweislich kann sich das Chloraluminium (und Bromaluminium) in verschiedener Weise mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden, nämlich mit oder ohne Austritt von Chlorwasserstoff; so sind z. B. vom Benzol die Verbindungen  $(C_6H_5)_3AlCl_3$  und  $C_6H_5 \cdot Al_2Cl_5$  bekannt; allein die Eigenschaften dieser Substanzen erschweren eine Reingewinnung und genaue Untersuchung sehr, und es muss deshalb das nachstehende Schema, welches den Verlauf einer Synthese mit Chloraluminium veranschaulicht, als hypothetisch angesehen werden:



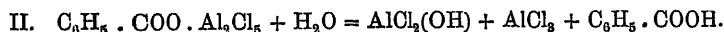
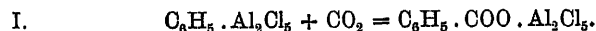
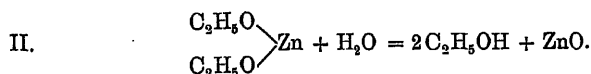
Das nach erfolgter Synthese des Toluols aus Benzol und Methylchlorid wieder regenerirte Chloraluminium wird nun aber nicht für Weiterführung der Synthese verfügbar, in welchem Falle ja eine ganz geringe Menge zur fortlaufenden Umwandlung von Benzol und Methylchlorid in Toluol und Salzsäure ausreichen müsste; sondern es tritt ganz oder grösstentheils mit dem Toluol zu nicht näher bekannten Verbindungen zusammen und schaltet sich dadurch aus dem synthetischen Prozesse aus. Dieser Sachverhalt erklärt auch, weshalb die Methylierung nicht nach Einlagerung eines Methyls inne hält, sondern auch bei ganz kurzer Dauer des Versuches schon höher methyilirte Benzole bis hinauf zum Hexamethylbenzol

entstehen; denn die Aluminiumchloridverbindung des Toluols unterliegt der nämlichen Einwirkung des Methylchlorides wie die des Benzols: es wird Xylol erzeugt und auch dieses fällt weiterer Methylierung anheim.

Die Aluminiumchloridverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind als metallorganische Verbindungen aufzufassen und zeigen in manchen Reaktionen überraschende Aehnlichkeit mit den Zinkalkylen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



(Demuth, V. Meyer, B. 23, 396.)



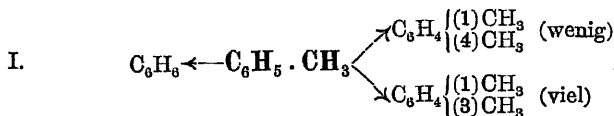
Mit der normalen, zu synthetischen Zwecken nutzbar gemachten Wirkungsweise des Chloraluminiums sind in der Regel noch Nebenreaktionen verknüpft, deren Kenntniss theoretisch und praktisch gleich wichtig ist; diese Nebenreaktionen erstrecken sich sowol auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe wie auf die mit ihnen zur Umsetzung gebrachten Halogenalkyle.

Aromatische Kohlenwasserstoffe erleiden durch Aluminiumchlorid eine Zersplitterung; die abgesprengten Reste lagern sich an andere Kohlenwasserstoffmoleküle wieder an, es findet also eine Uebertragung von Kohlenwasserstoffresten statt, Abbau und Aufbau gehen nebeneinander her. Diese Erscheinung ist im Bereiche der methylierten Abkömmlinge des Benzols erschöpfend untersucht, und wir verdanken diesen Forschungen klaren Einblick in die dabei obwaltenden Gesetzmässigkeiten und zugleich Aufklärung über scheinbare molekulare Umlage-

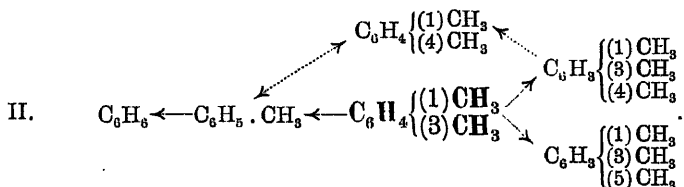
rungen. (Ähnliche Vorgänge werden auch durch concentrirte Schwefelsäure veranlasst: siehe Bd. I, 191.)

Toluol, mit Chloraluminium (im Salzsäurestrom) erwärmt, liefert einerseits Benzol, andererseits p-Xylol und m-Xylol, dieses als Hauptprodukt:

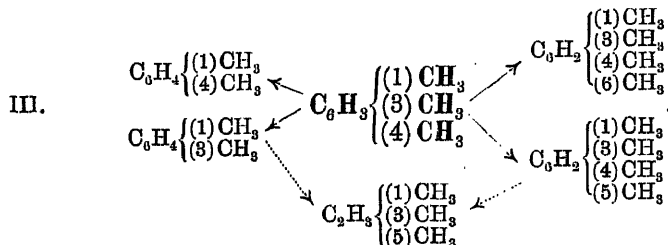
(In den folgenden Schematen ist das Ausgangsmaterial durch fetten Druck hervorgehoben.)



m-Xylol giebt Toluol und Benzol einerseits, p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol und Isodurolo andererseits:



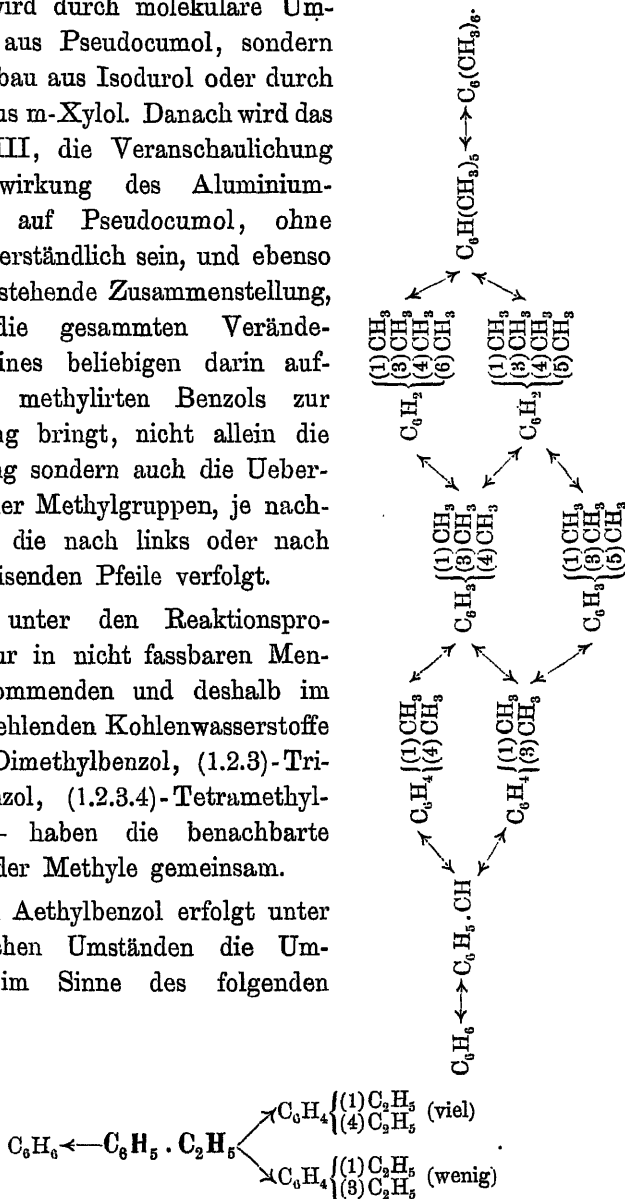
Die Entstehung von Toluol und Benzol, sowie von Pseudocumol und Mesitylen ist aus dem Schema unmittelbar abzulesen; das p-Xylol bildet sich nicht durch molekulare Umlagerung aus dem m-Xylol, sondern entweder aus dem Toluol durch Aufbau (I) oder aus dem Pseudocumol durch Abbau, wie dies durch die gestrichelten Pfeile versinnbildlicht wird. Das Auftreten von Durol und Isodurolo findet seine Erklärung aus dem Schema III, wonach diese Kohlenwasserstoffe ihren Ausgang vom Pseudocumol nehmen.



Auch hier ist wiederum zu ersehen, dass Mesitylen nicht erzeugt wird durch molekulare Umlagerung aus Pseudocumol, sondern durch Abbau aus Isodurolo oder durch Aufbau aus m-Xylol. Danach wird das Schema III, die Veranschaulichung der Einwirkung des Aluminiumchlorides auf Pseudocumol, ohne weiteres verständlich sein, und ebenso die nebenstehende Zusammenstellung, welche die gesammten Veränderungen eines beliebigen darin aufgeführten methylirten Benzols zur Darstellung bringt, nicht allein die Abspaltung sondern auch die Uebertragung der Methylgruppen, je nachdem man die nach links oder nach rechts weisenden Pfeile verfolgt.

Die unter den Reaktionsprodukten nur in nicht fassbaren Mengen vorkommenden und deshalb im Schema fehlenden Kohlenwasserstoffe — (1.2)-Dimethylbenzol, (1.2.3)-Trimethylbenzol, (1.2.3.4)-Tetramethylbenzol — haben die benachbarte Stellung der Methylene gemeinsam.

Beim Aethylbenzol erfolgt unter den gleichen Umständen die Umsetzung im Sinne des folgenden Schemas:



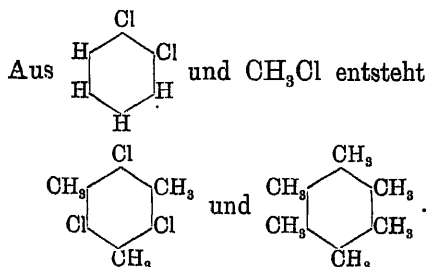
Dies gestattet den Schluss, dass andere Alkylreste zwar nicht quantitativ, wohl aber qualitativ sich verhalten werden wie das Methyl; denn der einzige Unterschied dem Schema I gegenüber liegt darin, dass das p-Diäthylbenzol als Hauptprodukt, das m-Diäthylbenzol als Nebenprodukt auftritt, während das Mengenverhältniss zwischen p-Dimethylbenzol und m-Dimethylbenzol sich umgekehrt stellt.

Allgemein werden längere Seitenketten leichter abgespalten als Methyl. Ein durch die Reaktionsmasse geleiteter Strom von Chlorwasserstoff begünstigt die Zersplitterung ungemein; es entweicht dann ein stetiger Strom von Chloralkyl, die Alkylreste werden entführt und finden keine Zeit zur Wiedieranlagerung, der Abbau überwiegt den Aufbau. Bei niedriger Temperatur kommt die Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe kaum in Betracht; auch zwischen 50°–60° bleibt sie noch geringfügig und erreicht höhere Beträge erst bei Temperaturen oberhalb 100°. Daraus ergibt sich die praktische Regel, bei der Chloraluminiumreaktion die Temperatur niemals höher zu steigern, als für den Verlauf der Synthese unbedingt erforderlich ist, und ferner, dass in solchen Fällen, wo eine Reaktion erst in höherer Temperatur eintritt, die FRIEDEL-CRAFTS'sche Synthese sich überhaupt als Darstellungsmethode wenig eignet, weil dem Produkte der normalen Umsetzung sich eine ganze Reihe anderer Substanzen beimengen, die ihre Entstehung der Zersplitterung und Alkylübertragung verdanken. Von der Dauer des Versuches und von der Menge des Aluminiumchlorides werden diese Zersetzungs Vorgänge viel weniger beeinflusst als von der Temperatur.

Ganz ähnliche Abspaltung und Uebertragung wie die am aromatischen Kerne angelagerten Alkylreste erleiden unter denselben Bedingungen häufig auch aromatisch gebundene Halogenatome; so entsteht aus Brombenzol einerseits Benzol, andererseits Dibrombenzol; aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin Naphtalin,  $\beta$ -Bromnaphtalin und Dibromnaphtalin. Kommen gleichzeitig noch Halogenalkyle ins Spiel, so findet neben der Abspaltung und Uebertragung des aromatisch gebundenen Halogens noch Verdrängung desselben durch Alkyle statt: o-Dichlorbenzol liefert, mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid

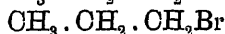


auf dem Wasserbade erwärmt, Trichlormesitylen und Hexamethylbenzol:

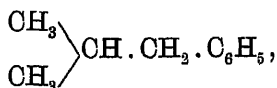
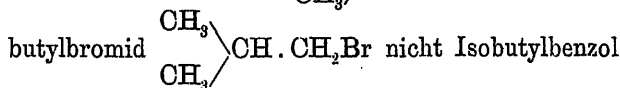
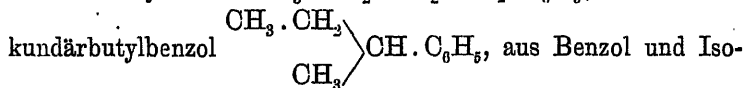


Nicht minder mannigfaltig als die Veränderungen der Kohlenwasserstoffe durch Chloraluminium sind diejenigen, welche die Halogenalkyle durch dieses merkwürdige Reagens erleiden. Häufig lassen allerdings die hierüber angestellten Beobachtungen keine sichere Entscheidung zu, ob die Bildung eines anormalen Reaktionsproduktes bei der Umsetzung zwischen Halogenalkyl und Kohlenwasserstoff von der Veränderung des Halogenalkyls oder aber von einer nachträglichen Umlagerung des synthetisch erzeugten Kohlenwasserstoffes herrührt, obgleich das erstere wahrscheinlich ist.

n-Propylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  oder Bromid



wird durch Aluminiumchlorid oder Bromid in Isopropylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  bzw. Bromid umgewandelt; daraus erklärt sich, dass mit Hülfe der Synthese von FRIEDEL und CRAFTS immer nur der Isopropylrest  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  in den aromatischen Kern eingeführt werden kann, einerlei ob n-Propyl- oder i-Propylhalogen als Ausgangsmaterial dient. Analog entsteht aus n-Butylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  nicht n-Butylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sondern Sekundärbutylbenzol

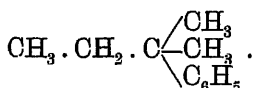


sondern Tertiärbutylbenzol  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; aus Isoamylchlorid

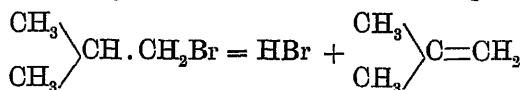
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  bildet sich nicht das entsprechende

Isoamylbenzol  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sondern ein Iso-

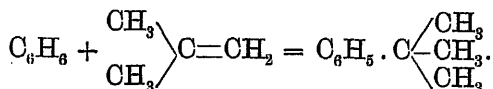
meres von der Struktur  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder



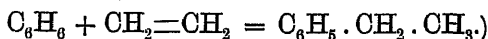
Für die n-Halogenpropyle ist eine Umlagerung in die Isoverbindungen direkt nachgewiesen; die übrigen genannten Fälle gestatten ausser dieser Annahme noch andere Auffassungen: entweder spaltet sich aus dem Halogenalkyl unter dem Einfluss des Chloraluminiums Halogenwasserstoff ab (der Zerfall des Isobutylbromides nach der Gleichung



ist beobachtet) und das entstandene Olefin lagert sich in der Weise an, dass das am wenigsten Wasserstoff führende Kohlenstoffatom an den aromatischen Kern sich heftet:

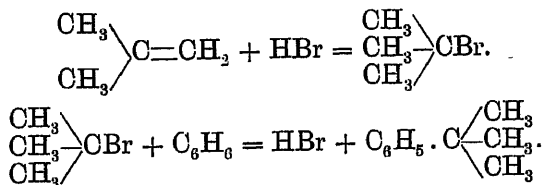


(Aethylbenzol ist aus Aethylen und Benzol in Gegenwart von Chloraluminium dargestellt worden:



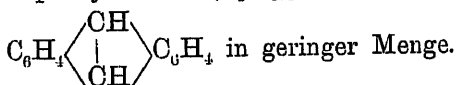
Oder aber: der in der Reaktionsmasse sich entwickelnde Halogenwasserstoff, einerlei, ob er aus der Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoff und Chloraluminium oder aus der zwischen diesem und Halogenalkyl her stammt, addirt sich theilweise in bekannter Art an das Olefin; nämlich so, dass das Halogen an das am wenigsten Wasserstoff führende

Kohlenstoffatom antritt, und in dem Masse, als dadurch ein neues isomeres Halogenalkyl sich bildet, nimmt es an der Synthese theil. Also:



Im Hinblick auf das geschilderte Verhalten der einfachen Halogenalkyle kann es nicht überraschen, dass Polyhalogenalkyle nur ausnahmsweise glatt die ihrer Zusammensetzung und Struktur entsprechenden Reaktionsprodukte liefern, und dass vollends die leicht veränderlichen ungesättigten Halogenalkyle fast niemals normal reagiren. Als Ersatz einer eingehenden Besprechung dieser Verhältnisse mögen einige typische Beispiele dienen.

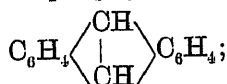
Aus Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  entsteht neben dem normalen Reaktionsprodukte Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  Diphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$  in beträchtlicher und Anthracen



Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  liefert kein Tetraphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$ , sondern die gleichen Substanzen wie das Chloroform  $\text{CHCl}_3$ .

Aus  $\alpha$ -Tetrabromäthan  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_3$  erhält man  $s$ -Tetraphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und daneben  $\alpha$ -Diphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  $s$ -Bibromäthylen  $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ .

Die Hauptprodukte der Umsetzung zwischen  $s$ -Dibromäthylen (Acetylendibromid)  $\text{CHBr}=\text{CHBr}$  und Benzol sind Dibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Anthracen



das  $\alpha$ -Dibromäthylen  $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$  dagegen liefert hauptsächlich in normaler Weise  $\alpha$ -Diphenyläthylen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$ .

Aus Vinylbromid  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$  und Benzol entsteht  $\alpha$ -Diphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , daneben geringe Mengen  $\gamma$ -Dimethylantracenhhydrür  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und Styrol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ .

Während die aus der Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe sich ergebenden Nebenreaktionen durch geeignete Versuchsbedingungen, namentlich durch Einhaltung niedriger Temperaturen fast ganz unschädlich gemacht werden können, fehlt es dagegen an einem Mittel zur Verhinderung der abnormen Reaktionen, welche von der Umwandlung der Halogenalkyle herrühren.

Die den vorliegenden Ausführungen als Grundlage dienende Litteratur findet sich im Folgenden zusammengestellt.

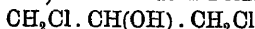
### 1. Ueber Verbindungen des Aluminiumchlorides mit organischen Substanzen.

*Gustavson*, J. 1789, 369. B. 11, 2151. Aluminiumchlorid bezw. Bromid vereinigt sich mit Benzol, Toluol, Cymol zu den Verbindungen  $\text{AlCl}_3(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $\text{AlBr}_3(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $\text{AlCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)_3$ ,  $\text{AlBr}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$  und  $\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ .  
(1) (4) (1) (4)

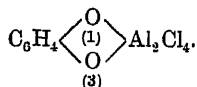
*Friedel, Crafts*, B. 22. R. 97. Verbindungen, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Al}_2\text{Cl}_5$  und ähnliche, sind bisher noch nicht rein dargestellt.

*Gustavson*, B. 13, 157. Ueber die Verbindungen von Chloraluminium mit Estern, z. B. Benzoësäureäthylester + Aluminiumchlorid  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{AlCl}_3$ .

*Claus, Mercklin*, B. 18, 2932. Aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin



die Verbindung  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OAlCl}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ; die Verbindung mit Phenol hat die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , die mit Resorcin



### 2. Ueber die Zersplitterung von Kohlenwasserstoffen und die Uebertragung von Alkylresten.

*Friedel, Crafts*, B. 15, 1451 R. Bildung von Diphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$  aus Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ , von Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  aus Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ .  
(1.3.4.6)

*Jacobsen*, \*B. 18, 338. Eingehende Untersuchungen über Abbau und Aufbau methylirter Benzole.

*Anschütz, Immendorf, \*B. 18, 657.* Eine Reihe von qualitativen und quantitativen Versuchen über die Abspaltung und Uebertragung von Alkylen; Aufstellung von Schematen als Ausdruck der gefundenen Gesetzmässigkeiten.

### 3. Ueber Abspaltung, Uebertragung und Verdrängung von aromatisch gebundenem Halogen.

*v. Dumreicher, B. 15, 33; 1866.* Chlorbenzol wird durch Chloraluminium nicht angegriffen; ebenso wenig Bromdiphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_4Br$ ; Brombenzol  $C_6H_5Br$  dagegen liefert Benzol und Dibrombenzol neben Massen von undefinirbarem Harze; das erhaltene Dibrombenzol besteht zum Theil aus fester Paraverbindung  $C_6H_4Br_2$ , zum Theil aus flüssigen

Isomeren. Aus Jodbenzol bildet sich neben viel Benzol p-Dijodbenzol  $C_6H_4J_2$  und flüssige Isomere.

*Roux, B. 19, R 441.* Aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin  $C_{10}H_7 \cdot \alpha-Br$  in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade mit Chloraluminium neben Naphthalin  $\beta$ -Bromnaphthalin  $C_{10}H_7 \cdot \beta-Br$  und Dibromnaphthalin  $C_{10}H_6Br_2$ ; ähnlich verhält sich  $\alpha$ -Chlornaphthalin;  $\alpha$ -Jodnaphthalin liefert neben viel theeriger Substanz nur Naphthalin und freies Jod. Aus einem Gemisch von  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  entsteht neben  $\beta$ -Bromnaphthalin Naphthalin und ein Gemisch von Bromtoluolen.

*Friedel, Crafts, B. 20, R 287.* o-Dichlorbenzol  $C_6H_4Cl_2$  liefert mit Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade Trichlormesitylen  $(CH_3)_3C_6Cl_3$  und Hexamethylbenzol  $C_6(CH_3)_6$ .

*Demuth, B. 19, 683; 684. Gattermann, Römer, B. 19, 689; 691; 692.* Ueber die Verdrängung von Halogen aus dem Thiophenkern.

### 4. Ueber Umlagerung und abnorme Reaktion von Halogenalkylen.

*Gustavson, B. 11, 1251. Kékulé, Schrötter, B. 12, 2280.* Umlagerung von n-Propylhalogen  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$  in i-Propylhalogen  $(CH_3)_2CHX$ .

*Kerec, A. 231, 285. Schramm, B. 21, R 782.* Ueber die Umlagerung der im n-Butylbromid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Isobutylbromid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$  und Isoamylchlorid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  enthaltenen Alkylreste.

*Gustavson, B. 13, 157.* Zersetzung von Bromalkylen durch Bromaluminium; Abspaltung von Aethylen  $CH_2=CH_2$  und Bromwasserstoff aus Aethylbromid  $C_2H_5Br$ ; Bildung des Körpers  $C_6H_5Al_2Br_6$ .

Für die praktische Ausführung der Synthese von FRIEDEL und CRAFTS lassen sich folgende allgemeine Regeln geben:

Reagentien und Gefässe müssen unbedingt trocken sein; damit der durch den Rückflusskühler entweichende Halogenwasserstoff keine Gelegenheit findet, aus der Luft Wasser anzuziehen und dann in Form flüssiger Säure in den Kolben

zurückzufließen, wird auf den Kühler ein nach abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Das Chloraluminium muss frisch sein; Bromaluminium bietet keine Vortheile.

Gutes Chloraluminium besteht aus Körnern oder Brocken, an Bruch und Farbe ähnlich dem Bernstein und auch ebenso durchscheinend wie dieser; weisse Stücke oder gar weisses Pulver sind durch Feuchtigkeit zersetzt und unbrauchbar. In den Chloraluminiumflaschen herrscht stets ein ziemlich beträchtlicher Druck, weshalb beim Öffnen vorsichtig zu verfahren ist, da gewöhnlich der Stöpsel und manchmal auch ein Theil des Inhaltes mit Gewalt herausgeschleudert wird. Nach dem Gebrauche sind die Flaschen sofort wieder zu verschliessen, und der Stöpsel mit einem aus Wachs und Vaseline zusammengeschnittenen Kitt zu verstreichen. Eine Wägung ist unzweckmässig; man schätzt nach dem bekannten Gehalt der Flasche den herauszunehmenden Theil ab.

Es werden ungefähr äquivalente Mengen von Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Aluminiumchlorid verwendet.

Die günstigen Temperaturen liegen zwischen  $40^{\circ}$ — $90^{\circ}$ , selten höher; Sonnenlicht unterstützt die Reaktion wesentlich, und die Ausbeuten sind besser, wenn die Umsetzung ohne Wärmezufuhr im Sonnenlichte, als wenn sie ohne solches in der Wärme erfolgt.

Fast ausnahmslos ist es zweckmässig, das Reaktionsgemisch mit Schwefelkohlenstoff oder Petroläther zu verdünnen; die vorteilhafte Wirkung dieser Substanzen ist eine dreifache; fürs erste wirken sie einfach als Verdünnungsmittel und sichern als solche einen gleichmässigen, ruhigen Verlauf des Prozesses. Dann gestatten sie beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur stets auf einer gewünschten, durch ihren Siedepunkt annähernd festgelegten Temperatur zu erhalten (Schwefelkohlenstoff siedet bei  $47^{\circ}$ , von Petroläther lassen sich leicht Fraktionen gewinnen, deren Siedepunkt von  $60^{\circ}$  ab bis hinauf gegen  $100^{\circ}$  liegt); schliesslich verhindern sie, dass bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf das Endprodukt der Reaktion ein Theil des Materials sich zersetzt oder verharzt.

In einen geräumigen Kolben giesst man eine nicht zu geringe Menge Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, trägt rasch auf einmal das Chloraluminium ein, setzt den Rückflusskühler auf und giebt mittels eines Tropftrichters das Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen zu, indem man jeweils kräftig schüt-

telt und abwartet, bis die unter starker Halogenwasserstoffentwicklung und freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaktion nachgelassen hat. Wenn Alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Halogenwasserstoffentwicklung nahezu aufhört; manchmal geht die Reaktion ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende; eine längere Erwärmung als höchstens 12—15 Stunden ist niemals günstig.

Manchmal erhöht sich die Ausbeute etwas, wenn man das Chloraluminium allmählich einträgt, statt von vornherein die ganze Menge zuzugeben; trotzdem ist dies Verfahren nicht vortheilhaft, weil durch das häufige Oeffnen der Flaschen das Aluminiumchlorid beträchtlich Schaden leidet.

Will man das Verdünnungsmittel sammt dem darin gelösten Ausgangsmaterial sogleich zu einer zweiten Synthese anwenden, so giesst man ab, setzt aber zum Ersatze wieder etwas frischen Schwefelkohlenstoff oder Petroläther zu, weil es von Wichtigkeit ist, dass die Einwirkung des Wassers durch die Gegenwart dieser niedrig siedenden Substanzen gemässigt wird.

Zu der völlig erkalteten Reaktionsmasse lässt man durch den Kühler eine sehr geringe Menge Wasser hinabfliessen und schüttelt um; nach Ablauf der stürmischen Einwirkung wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Reaktion mehr stattfindet, und bewerkstelligt dann die Reingewinnung des Produktes auf Wegen, die unten bei den verschiedenen Körperklassen genau angegeben sind.

Statt eines Verdünnungsmittels den reagirenden Kohlenwasserstoff in grossem Ueberschusse anzuwenden, ist, abgesehen vom Benzol, wenn dessen Siedepunkt im betreffenden Falle zugleich die günstigste Reaktionstemperatur darstellt, unvortheilhaft; denn es fehlt dann der bequeme Temperaturregulator, und überdies gehen grosse Mengen von Kohlenwasserstoff nutzlos verloren, da man sie nicht wieder in reinem Zustande zurückgewinnt in Folge der Zersplitterung und Alkylübertragung durch das Chloraluminium.

Manchmal reicht eine beträchtlich kleinere Menge von Aluminiumchlorid, als oben angegeben, zur vollständigen Umsetzung aus.

Unter allen Synthesen wird wohl die von FRIEDEL und CRAFTS am häufigsten als Darstellungsmethode verwendet; sie dient zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Carbonsäuren, Ketoncarbonsäuren und Phenolen bezw. Phenoläthern.

### 1. Darstellung von Kohlenwasserstoffen.

Zu der mit Wasser versetzten Reaktionsmasse wird etwas verdünnte Salzsäure gegeben behufs Lösung basischer Aluminiumsalze, welche oft dem ganzen Gemisch eine unbequeme emulsionsartige Beschaffenheit verleihen. Bei Versuchen in kleinem Massstabe trennt man die Schicht von Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, welche die gesammte organische Substanz enthält, mittels eines Scheidetrichters von der sauren wässerigen Flüssigkeit, wäscht sie mit Wasser, trocknet sie mit Chlorcalcium und unterwirft sie der fraktionirten Destillation. Grössere Massen werden zweckmässiger in der Art verarbeitet, dass man im Wasserdampfströme destillirt, wodurch man bei einiger Aufmerksamkeit schon eine annähernde Trennung von Schwefelkohlenstoff bezw. Petroläther, Halogenalkyl, als Ausgangsmaterial verwendeten und synthetisch erhaltenem Kohlenwasserstoff erzielt; die gesondert aufgefangenen Antheile werden der fraktionirten Destillation unterworfen. Oberhalb 250° siedende Kohlenwasserstoffe gehen mit Wasserdampf nur langsam oder gar nicht über; man trennt sie darum in geeigneter Weise von der wässerigen Flüssigkeit, nachdem alle leichtflüssigen Bestandtheile abgetrieben sind, und destillirt sie mit überhitztem, nicht gespanntem Wasserdampf oder für sich mit oder ohne Anwendung verminderten Druckes. Auch gut krystallisirende hochmolekulare Kohlenwasserstoffe lassen sich ohne vorhergegangene Destillation durch fraktionirte Krystallisation nur sehr mühsam und unter grossen Verlusten reinigen.

*Ador, Rilliet*, \*B. 11, 1627; \*12, 329. *Jacobsen*, B. 14, 2624; 18, 342, Anm. Bei der Methylierung von Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  mit Chlormethyl ist das Mengenverhältniss der drei stellungsisomeren Xylole in unbekannter Weise von den Versuchsbedingungen abhängig. Gewöhnlich entsteht viel m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  (1.3), weniger p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  (1.4) und nur

Spuren von o-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$ ; doch kann auch letzteres das Hauptprodukt werden. Zweckmässig lässt man die bei der Reaktion entstehenden Gase eine Quecksilberschicht von 5–6 cm Höhe durch-



streichen, so dass die Einwirkung des Chlormethyls unter einem geringen Drucke erfolgt. Die höher siedenden Fraktionen (II, Siedep.  $150^{\circ}$ – $170^{\circ}$ ) enthalten 15%–20% Mesitylen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  und 75%–50% Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ , (III, Siedep.  $185^{\circ}$ – $204^{\circ}$ ) hauptsächlich Durool  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ , (IV, Siedep.  $220^{\circ}$ – $270^{\circ}$ ) Pentamethylbenzol  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$  und Hexamethylbenzol  $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$ .

*Jacobsen*, \*B. 18, 338. *Claus, Föcking*, \*B. 20, 3097. Darstellung der drei Durole  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  aus Mesitylen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  oder Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  oder am vortheilhaftesten aus einem Gemische dieser beiden  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  oder am Kohnenwasserstoffe, dem gereinigten Theercumol; reines Mesitylen oder reines Pseudocumol zu verwenden ist zwecklos, da weder das eine reines Isodurool, noch das andere von Isodurool freies Durool liefert in Folge sekundärer Wirkungen des Chloraluminiums. Die Gesamtausbeute an Durolgemenge beträgt 80%–85% der Theorie. Trennung durch wiederholtes Ausfrieren, Absaugen, theilweises Aufthauen, erneutes Absaugen u. s. w. In grösserer Menge entstehen Durool  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  und Isodurool  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ , in geringer Menge v-Durool  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ .

*Friedel, Crafts*, B. 17, R 376. Pentamethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$  und Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  aus Benzol und Methylchlorid.

*Söllscher*, B. 15, 1680. *Friedel, Crafts*, B. 17, R 376. Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  aus Benzol und Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; weniger gut reagirt Aethylbromid und Aethyljodid.

*Sempotowski*, \*B. 22, 2662, erhält aus 3 Thln.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 2 Thln.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und 0,75 Thln.  $\text{AlCl}_3$  33% der berechneten Menge an Aethylbenzol; das Destillat in drei Fraktionen aufzufangen: (I, Siedep.  $133^{\circ}$ – $135^{\circ}$ ) Aethylbenzol, (II,  $140^{\circ}$ – $180^{\circ}$ ) und (III,  $180^{\circ}$ – $210^{\circ}$ ) höher äthylirte Benzole; die Mengen von I, II und III verhalten sich wie 10:3:1.

*Voswinkel*, B. 21, 2829; 22, 315. Bei der Darstellung von Diäthylbenzol aus Benzol und Aethylbromid tritt als Hauptprodukt p-Diäthylbenzol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , als Nebenprodukt m-Diäthylbenzol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$  auf; Trennung der beiden Isomeren über die Sulfonsäuren.

*Galle*, B. 16, 1745. *Jacobsen*, B. 21, 2814; \*2819. Aus den entsprechenden Mengen Benzol und Bromäthyl als Hauptprodukt eine zwischen  $250^{\circ}$ – $255^{\circ}$  siedende Fraktion, welche s-Tetraäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  in überwiegender, v-Tetraäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und a-Tetraäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  in geringer Menge enthält; die zweite, oberhalb  $260^{\circ}$  siedende Fraktion besteht aus Pentaäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$  und Hexaäthylbenzol  $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ ; Trennung der isomeren Tetraäthylbenzole über die Sulfonsäuren.

*Albright, Morgan, Woolworth*, J. 1878, 405. Hexaäthylbenzol  $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  aus Benzol und Aethylchlorid.

*Gustavson*, B. 11, 1251. *R. Meyer, Müller*, B. 15, 1904. Isopropylbenzol (Cumol)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  aus Benzol mit n-Propylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und mit Isopropylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ .

*Kelbe*, A. 210, 25. *Ziegler, Kelbe*, \*B. 13, 1899. Aus 500 g Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und 100 g Isopropyljodid  $(CH_3)_2CHJ$  30 g m-Isocymol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ ; die auffällige Thatsache, dass gerade das Meta-derivat, dazu noch ausschliesslich, ohne Beimengung von Isomeren, erhalten würde, erklärt sich vielleicht dadurch, dass nur die abgegossene Flüssigkeit zur Verwendung kam, und eine Zersetzung der Chloraluminiumverbindungen durch Wasser, wodurch vielleicht Isomere gewonnen worden wären, unterblieb.

*Schramm*. B. 21, R 782. Mit n-Butylchlorid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  aus Benzol Sekundärbutylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ; mit Isobutylbromid  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2Br$  bei 0° 60% der theoretischen Ausbeute an

Butylbenzol von der Formel  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2$ , also Tertiärbutylbenzol; zwischen 10°—15° entstehen nur noch 30%—40%, bei 20°—25° gar kein solches Butylbenzol mehr; in theilweisem Widerspruch damit stehen die Angaben von

*Gossin*, B. 17, R 283, welcher überwiegend das normale Reaktionsprodukt Isobutylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , nur untergeordnet Tertiärbutylbenzol  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$  bei der Umsetzung zwischen Isobutylchlorid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl$  und Benzol erhält.

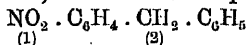
*Schramm*. B. 21, R 782. Aus Pseudobutylchlorid  $(CH_3)_2CCl$  und Benzol 60% der berechneten Menge an Tertiärbutylbenzol  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$ . Isoamylbenzol von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$  oder  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  in einer Menge von 20% der Theorie durch Umsetzung von Isoamylchlorid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  mit Benzol.

*Austin*, J. 1879, 380. Di-i-Amylbenzol  $C_6H_4(C_5H_{11})_2$  aus Benzol und Isoamylchlorid  $C_5H_{11}Cl$ .

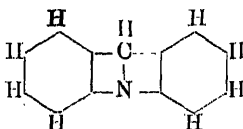
*Friedel, Crafts*, B. 17, R 376. Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  liefert mit Benzol Diphenylmethan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , mit Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  Tolyphenylmethan  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und etwas Dimethylantracen  $(CH_3)_2C_{14}H_8$ .

*Louise*, J. 1882, 420. Mesitylphenylmethan  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  aus Mesitylen  $(CH_3)_3C_6H_3$  und Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ .  
(1.3.5) (2)

*Königs, Geigy*, \*B. 18, 2402. o-Nitrodiphenylmethan

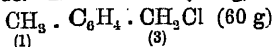


aus o-Nitrobenzylchlorid  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$  und Benzol; Reinigung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf; Ausbeute befriedigend; als Nebenprodukt tritt stets Akridin



auf; *Königs, Nef*, B. 19, 2431.

Senff, \*A. 220, 228. Aus Benzol (300 g) und m-Xylylchlorid

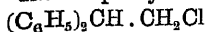


durchschnittlich 9 g unverändertes Chlorid, 17—20 g m-Tolylphenylmethan  $\underset{(1)}{\text{CH}_3} \cdot \underset{(3)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \underset{(3)}{\text{CH}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und 6—7 g hochsiedende Produkte, welche bei der Destillation neben etwas m-Xylol  $\underset{(1.3)}{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4}$  und Dimethyl-

anthracen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$  noch erhebliche Mengen m-Tolylphenylmethan liefern.

Anschütz, A. 235, 328. Aus Phenylbromäthan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  und Benzol in mangelhafter Ausbeute α-Diphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ; ganz glatt dagegen aus Phenyläthylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Benzol das s-Diphenyläthan (Dibenzyl)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

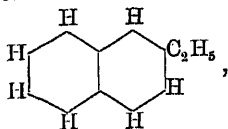
Wass, B. 15, 1128. Aus Diphenylmonochloräthan



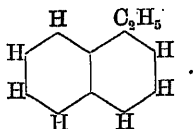
und Benzol Triphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Brunel, B. 17, 1197. Roux, B. 21, 355. Aus Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  bildet sich mit Methylchlorid und Methylbromid gar kein Methyl-naphtalin, mit Methyljodid nur Spuren, dagegen erhebliche Mengen Dinaphtyl  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ .

Marchetti, J. 1881, 366. Brunel, B. 17, 1180. Roux, B. 21, R 355. Aus Naphtalin und Äthylbromid oder Äthyljodid bzw. Äthylchlorid neben Dinaphtyl  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  überwiegend β-Äthylnaphtalin



untergeordnet α-Äthylnaphtalin

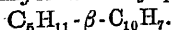


Roux, B. 17, R 229; 21, R 355. β-Isopropylnaphtalin

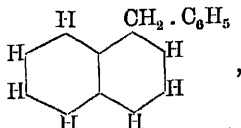


aus Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  und n-Propylbromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .

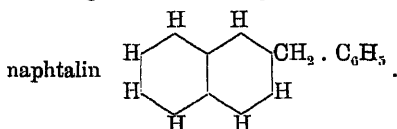
Entsprechend mit Isoamylchlorid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  β-Isoamylnaphtalin



Aus Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und Naphtalin bei kurzer Einwirkung und einer Temperatur zwischen 80° und 90° α-Benzylnaphtalin



bei längerer Einwirkung und einer Temperatur von  $160^{\circ}$   $\beta$ -Benzyl-

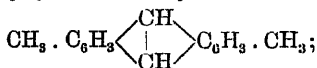


*Adam*, B. 19, R 672; 20, R 218; 22, R 495. Aus Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  und Methylchlorid m-Methyldiphenyl  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$  und Dimethyldiphenyl  $(CH_3)_2C_{12}H_8$ ; analog mit Aethylchlorid m-Aethyldiphenyl  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$  und Diäthyldiphenyl  $(C_2H_5)_2C_{12}H_8$ .

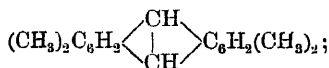
*Schleicher*, B. 19, 673. Aus Thiophen  $C_4H_4S$  und Isopropylbromid  $(CH_3)_2CHBr$  Isopropylthiophen  $(CH_3)_2CH \cdot C_4H_3S$ ; Ausbeute mangelhaft.

*Friedel, Crafts*, B. 20, R 812. Methylenchlorid  $CH_2Cl_2$  liefert mit Benzol Diphenylmethan  $(C_6H_5)_2CH_2$  neben Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Anthracen  $C_8H_4 \cdot \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \cdot C_6H_4$ ; mit Toluol Ditolylmethan  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH_2$

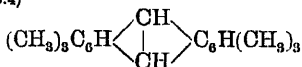
neben Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  und Dimethylantracen



mit m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  Tetramethylantracen



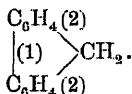
mit Pseudocumol  $(CH_3)_3C_6H_3$  Hexamethylantracen



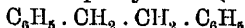
neben Durol  $(CH_3)_4C_6H_2$ , Tetramethylantracen  $(CH_3)_4C_{14}H_8$  und einem nicht definirten krystallisirten Kohlenwasserstoff.

*Schwarz*, B. 14, 1526, erhielt aus Methylenchlorid und Benzol kein Diphenylmethan  $(C_6H_5)_2CH_2$ , sondern Triphenylmethan  $(C_6H_5)_3CH$ .

*Adam*, B. 19, R 672. Aus Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  und Methylenchlorid ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels Fluoren

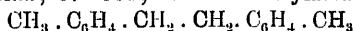


*Silva*, J. 1879, 379. s-Diphenyläthan (Dibenzyl)



aus Aethylenchlorid  $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$  und Benzol.

*Friedel, Balzou, J.* 1881, 359. s-Ditolylläthan

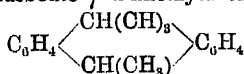


aus Äthylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ .

*Roux, B.* 21, R 355. Aus Äthylenbromid und Naphtalin Methyl-naphtalin, Dinaphtyl und Dinaphtylnaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ ; für die Reaktion wird folgende Gleichung aufgestellt:

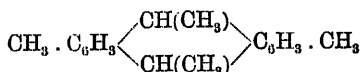


*Silva, B.* 17, 282. *Anschütz, Angelbis, B.* 17, 165. *Anschütz, Romig, B.* 18, 662. *Anschütz, \*A.* 235, 302. Aus Äthylidenchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$  oder Bromid und Benzol überwiegend a-Diphenylläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , in sehr schwankender Ausbeute  $\gamma$ -Dimethylanthracenhydrür



und in untergeordneter Menge Äthylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Anschütz, \*A.* 235, 313. Ganz analog ohne Wärmezufuhr aus Äthylidenchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$  und Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  a-p-Ditolylläthan  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , s-Tetramethylanthracenhydrür



und p-Methyläthylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

S. 322. Aus Äthylidenchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$  und m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ .

a-in-Dixylylläthan  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$  und a-m-Dimethyläthylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aber kein Anthracenderivat.

*Silva, J.* 1879, 379. a-Diphenylpropan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$  aus Propylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  und Benzol.

*Krafft, Auger, B.* 19, 2986. Aus Oenanthylidenchlorid  $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CHCl}_2$  und Benzol 40% des Chlorides an n-Hexyldiphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{13}$ .

*Schwarz, B.* 14, 1523. Aus Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  und Benzol in mangelhafter Ausbeute Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ .

*Anschütz, A.* 235, 338. Aus Styroldibromid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und Benzol kein a-Triphenylläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sondern fast ganz glatt s-Diphenylläthan (Dibenzyl)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Anschütz, Klein, \*B.* 17, 1041. *Anschütz, A.* 235, 206. Aus Stilbenbromid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Benzol s-Tetraphenylläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;

Ausbeute fast quantitativ; wird kein Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewandt, so erhält man ausserdem Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  und eine beträchtliche Menge theeriger Produkte.

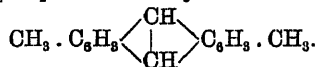
*Schwarz, B.* 14, 1516. *E. und O. Fischer, B.* 14, 1942; *\*A.* 194, 252. *Friedel, Crafts, \*B.* 15, 361 R; *B.* 17, R 376. Darstellung von Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  aus Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Benzol; als

Nebenprodukte: in erheblicher Menge Diphenylmethan  $(C_6H_5)_2CH_2$ , in geringer Anthracen  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} C_6H_4$  und Phenylantracen  $C_6H_5 \cdot C_{14}H_9$ .

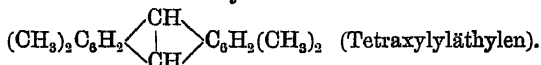
Aus 1000 g Benzol und 200 g Chloroform in Gegenwart von 800 g Chloraluminium 150 g Triphenylmethan und 40 g Diphenylmethan. (*Friedel, Crafts.*) Aus 200 g Chloroform 57 g Triphenylmethan und 40 g Diphenylmethan. (*Fischer.*) Siehe auch *Allen, Kölliker*, A. 227, 108.

*Schwarz*, B. 14, 1528. Aus Chloroform und Toluol ausser nicht definirten harzartigen Substanzen ein krystallisirter Kohlenwasserstoff, welcher als Tetratolyläthylen  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C \equiv C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  angesprochen wird.

*Elbs, Wittich*, B. 18, 348. Aus Chloroform und Toluol als Hauptprodukt Tritolylmethan  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3CH$ , als Nebenprodukte Ditolylmethan  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH_2$  und Dimethylantracen



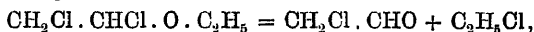
*Schwarz*, B. 14, 1531. Aus Xylol und Chloroform neben nicht definirten Substanzen Tetramethylantracen



S. 1532. Aus Naphtalin  $C_{10}H_8$  und Chloroform keine fassbaren Produkte.

*Anschütz, Angelbis*, B. 17, 167. *Anschütz*, A. 235, 333. Aus a-Tribromäthan (Vinyltribromid)  $CH_2Br \cdot CHBr_2$  und Benzol kein a-Triphenyläthan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , sondern hauptsächlich s-Diphenyläthan (Dibenzyl)  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  neben geringen Mengen a-Diphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$  und Brombenzol  $C_6H_5Br$ .

*Waas*, B. 15, 1128. Aus Dichloräther  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$  und Benzol Triphenyläthan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$  und a-Diphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ . Nachweislich bildet sich zunächst Chloracetaldehyd:

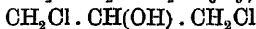


und dieser erzeugt unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl und  $H_2O$  Triphenyläthan.

*Claus, Mercklin*, B. 18, 2935. Aus Trichlorhydrin



und Benzol s-Triphenylpropan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  neben s-Diphenylpropan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ; α-Dichlorhydrin



reagirt nicht analog.

*Döbner*, B. 12, 1468. *Schwarz*, B. 14, 1523. Aus Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  und Benzol kein Tetraphenylmethan  $C(C_6H_5)_4$ , sondern Triphenylmethan  $CH(C_6H_5)_3$  in mangelhafter Ausbeute.

*Anschütz*, A. 235, 205. Aus β-Bromstyrolidbromid



und Benzol s-Tetraphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ .

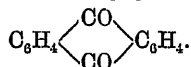
*Friedel, Crafts*, B. 17, R 376. Aus Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  und Benzol kein Tetraphenylmethan  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , sondern neben Triphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und Diphenylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  auch Triphenylcarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$  und Benzophenon  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , welche ihre Bildung der Einwirkung des Wassers auf die ursprünglich in der Reaktionsmasse enthaltenen Chloride  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$  verdanken.

*Elbs*, \*B. 16, 1274. Aus Chlorpikrin  $\text{CCl}_3\cdot\text{NO}_2$  und Benzol als Hauptprodukt ein Gemisch von Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$  und Triphenylcarbinol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$  in wechselndem Verhältniss, als Nebenprodukt Diphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ ; wird bei der Destillation dem Rohprodukte Zinkstaub zugesetzt, so erhält man carbinolfreies Triphenylmethan; durchschnittliche Ausbeute aus 200 g Chlorpikrin 160 g Triphenylmethan und 36 g Triphenylcarbinol neben einigen Gramm Diphenylmethan.

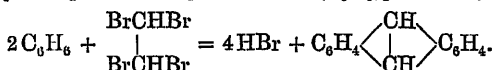
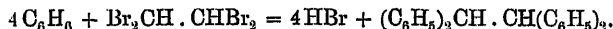
*Elbs, Wittich*, B. 18, 347. Aus Chlorpikrin  $\text{CCl}_3\cdot\text{NO}_2$  und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$  als Hauptprodukt Tritolylmethan  $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$ ; Tritolylcarbinol  $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$  und Ditolylmethan  $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$  entstehen daneben in wechselnden Mengen.

*Elbs*, B. 16, 1275. Aus Chlorpikrin  $\text{CCl}_3\cdot\text{NO}_2$  und Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  Trinaphtylcarbinol  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{COH}$ .

*Anschiütz, Eltzbacher*, B. 16, 623. *Anschiütz, Klein*, B. 17, 1040. *Anschiütz*, A. 235, 161; 169; 202. Acetylentetrabromid  $\text{CHBr}_2\cdot\text{CHBr}_2$  liefert mit Benzol Tetraphenyläthan, Anthracen, a-Diphenyläthan und in sehr geringen Mengen Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und Anthrachinon



Tetraphenyläthan und Anthracen sind normale Reaktionsprodukte:

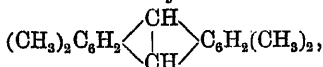


a-Diphenyläthan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  entsteht in Folge sekundärer Einwirkungen des Chloraluminiums.

*Anschiütz, Immendorff*, B. 17, 2816. *Anschiütz*, A. 235, 172; 173; 175; 176. Die Homologen des Anthracens bilden sich aus Acetylentetrabromid weit schwieriger als das einfache Anthracen; Dimethyl-

anthracen  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  entsteht aus Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$

und Acetylentetrabromid  $\text{CHBr}_2\cdot\text{CHBr}_2$  in mangelhafter Ausbeute; noch schlechter erhält man die Tetramethylanthracene



welche den drei Xylenen  $(\text{CH}_3)_{(1,2)}\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_{(1,3)}\text{C}_6\text{H}_4$  und  $(\text{CH}_3)_{(1,4)}\text{C}_6\text{H}_4$  entsprechen und mit Aethylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  lässt sich gar kein Anthracenabkömmling darstellen.

*Anschiütz, Eltzbacher*, B. 16, 1425. *Anschiütz, Klein*, B. 17, 1040. *Anschiütz*, A. 235, 196. a-Tetrabromäthan  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}_3$  erzeugt mit

Benzol kein  $\alpha$ -Tetraphenyläthan, sondern in mangelhafter Ausbeute  $s$ -Tetraphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$  und daneben  $\alpha$ -Diphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ , Brombenzol  $C_6H_5Br$  und  $s$ -Dibromäthylen  $CHBr=CHBr$ .

*Anschütz, Angelbis, B. 12, 167. Anschütz, A. 235, 231.* Vinylbromid  $CH_2=CHBr$  liefert mit Benzol vorherrschend  $\alpha$ -Diphenyläthan

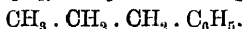


in geringerer Menge  $\gamma$ -Dimethylantracenhhydrür  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \\ | \\ \diagdown CH(CH_3) \end{array} C_6H_4$

und Aethylbenzol  $C_2H_5 \cdot C_6H_5$ , nur ganz untergeordnet Styrol



*Silva, J. 1879, 379. Wispek, Zuber, A. 218, 379.* Aus Allylchlorid  $CH_2=CH \cdot CH_2Cl$  und Benzol kein Allylbenzol, sondern  $\alpha$ -Diphenylpropan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$  und  $n$ -Propylbenzol



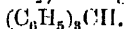
*Anschütz, B. 16, 622; A. 235, 154.* Ein Gemisch aus  $s$ -Dibromäthylen  $CHBr=CHBr$  und Benzol liefert  $s$ -Diphenyläthan (Dibenzyl)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und Anthracen  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{array} C_6H_4$  neben  $\alpha$ -Tribromäthan  $CH_2Br \cdot CHBr_2$ .

*Demole, B. 12, 2246. Anschütz, A. 235, 158.* Aus  $\alpha$ -Dibromäthylen  $CH_2=CHBr$  und Benzol vorwiegend das normale Reaktionsprodukt  $\alpha$ -Diphenyläthylen  $(C_6H_5)_2C=CH_2$ .

*Anschütz, A. 235, 210.* Aus Tolandibromid  $C_6H_5 \cdot CBr=CBr \cdot C_6H_5$  und Benzol Tetraphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ .

S. 336. Aus Tribromäthylen  $CHBr=CHBr_2$  und Benzol überwiegend  $\alpha$ -Diphenyläthylen  $(C_6H_5)_2C=CH_2$ , untergeordnet Triphenylmethan



## 2. Synthese von Ketonen.

Bei den Ketonen behalten im Allgemeinen die für die Darstellung von Kohlenwasserstoffen gegebenen Regeln ihre volle Gültigkeit. Die Ausbeuten sind meistens gut und übersteigen nicht selten 80% der berechneten Menge, so dass für Ketone, deren Carbonyl einmal oder zweimal unmittelbar an aromatische Kerne gebunden ist, die Synthese von FRIEDEL und CRAFTS vor allen anderen Darstellungsmethoden den Vorzug verdient. Die Gründe, weshalb die Synthese von Ketonen gewöhnlich glatter verläuft als die von Kohlenwasserstoffen, sind festgestellt. Das Chlor der Säurechloride reagiert viel leichter, als das der Chloralkyle; man bedarf deshalb entweder



gar keiner äussern Wärmezufuhr oder, wenn dies doch nöthig ist, braucht die Temperatur  $50^{\circ}$  nicht zu übersteigen, es kann also durchweg Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel Anwendung finden. Bei dieser gelinden Wärme übt das Chloraluminium weder auf die in Reaktion gebrachten aromatischen Kohlenwasserstoffe, noch auf die Säurechloride nennenswerthe sekundäre Wirkungen aus; ferner ist die Neigung zum Eintritt mehrerer Säurereste in ein Kohlenwasserstoffmolekül nur gering, und schliesslich ist die Parastellung so bevorzugt, dass, abgesehen von geringen Mengen der Orthoverbindungen, Stellungsisomere kaum auftreten, lauter Umstände, denen es zu verdanken ist, dass die Rohprodukte der Synthese schon ein ziemlich einheitliches, gewöhnlich sehr leicht völlig rein zu erhaltendes Material bilden. Dem gegenüber hat es keine grosse Bedeutung, dass durch das Chloraluminium Kondensationsprodukte der Ketone erzeugt werden, da dieser Uebelstand sich leicht vermeiden lässt, wenn man, namentlich bei Ketonen mit Fettsäureresten, die Umsetzung, ohne sie stürmisch werden zu lassen, rasch durchführt und die Reaktionsmasse sogleich aufarbeitet. Bei der Darstellung von Ketonen mittels Phosgen bietet seiner Flüchtigkeit wegen die Anwendung eines Autoklaven statt eines offenen Gefässes Vortheile. Fettsäurechloride lassen sich manchmal ersetzen durch Fettsäureanhydride; die Ausbeuten werden aber dadurch, wie zu erwarten, erheblich verschlechtert.

*Friedel, Crafts*, B. 17, R 376. Phenylmethylketon (Acetophenon)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  aus Benzol und Acetylchlorid  $CH_3 \cdot COCl$ .

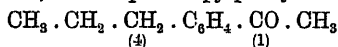
*Claus, Riedel*, B. 19, 234. p-Tolylmethylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  aus Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Acetylchlorid  $CH_3 \cdot COCl$ ; dieselbe Verbindung mit Essigsäureanhydrid in mangelhafter Ausbeute: *Michaelis*, B. 15, 185.

*Claus, Claussen*, B. 19, 232. Aus Acetylchlorid mit o-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  a-o-Xylolmethylketon  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

*Claus, Gärtner*, B. 19, 230. Mit m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  a-m-Xylolmethylketon  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

*Claus, Wollner*, B. 18, 1856. Mit p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  50% der theoretischen Ausbeute an p-Xylolmethylketon  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Widmann, \*B. 21, 2224. p-n-Propylphenylmethylketon



aus n-Propylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Acetylchlorid; Ausbeute 50% der berechneten Menge.

S. 2225. Analog aus Isopropylbenzol (Cumol)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  p-Cumylmethylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

(4) (1)

Claus, Föcking, B. 20, 8098. s-Durylmethylketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

(1,2,4,6) (3)

aus s-Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ , a-Durylmethylketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  aus Isodurol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  und Acetylchlorid.

(1,2,4,6) (3)

Claus, Föhlisch, J. pr. 38, 231. Analog aus v-Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$

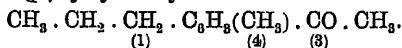
(1,2,3,4) (5)

v-Durylmethylketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; Ausbeute 80%—90% des angewandten v-Durols.

Claus, Cropp, B. 19, 232. Aus Cymol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

(1) (4)

und Acetylchlorid (p-)Cymylmethylketon

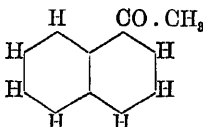


Jacobsen, \*B. 22, 1218. Aus Pentamethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$  und Acetylchlorid unter Kühlung mit Eis Pentamethylphenylmethylketon  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

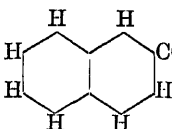
Adam, B. 20, R 219. Diphenylmethylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  aus Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Acetylchlorid.

Pampel, Schmidt, B. 19, 2898. Claus, Feist, B. 19, 3180. v. Pechmann, Müller, B. 22, 256. Aus Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Acetylchlorid fast

ausschliesslich  $\alpha$ -Naphtylmethylketon

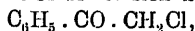

, nur sehr

wenig  $\beta$ -Naphtylmethylketon


; Roux, B. 21,

R 358, erhält mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch der beiden Isomeren.

Friedel, Crafts, B. 12, 1080; 17, R 376. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Chloracetylchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl}$  bildet sich  $\omega$ -Chloracetophenon



kein Desoxybenzoïn  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Gautier, \*B. 20, R 11. Aus Benzol mit Dichloracetylchlorid  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COCl}$  25%—30% der berechneten Menge an  $\omega$ -Dichloracetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ , mit Trichloracetylchlorid  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl}$  30% bis 40% der berechneten Menge an  $\omega$ -Trichloracetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$ .

*Pampel, Schmidt*, \*B. 19, 2896. *Claisen, Meyerowitz*, B. 22, 3276. Phenyläthylketon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  in guter Ausbeute aus Benzol und Propionylchlorid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ .

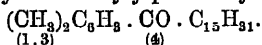
*Claus, Fickert*, B 19, 3183. Entsprechend aus p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  p-Xyloläthylketon  $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  
(1.4) (3)

*Krafft, Auger*, B. 19, 2987. *Auger*, B. 20, R 326. n-Hexylphenylketon  $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_6H_5$  aus Benzol und Heptylchlorid  $C_6H_{13} \cdot COCl$ .

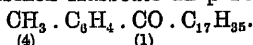
*Krafft*, \*B. 19, 2982. In eine Lösung von Palmitylchlorid  $C_{15}H_{31} \cdot COCl$

(1 Thl.) in Benzol (2 Thle.) wird Chloraluminium ( $1\frac{1}{2}$  Thle.) allmählich eingetragen, indem man unter häufigem Umschütteln anfangs kühlt, später langsam erwärmt. Nach 2—3 tägigem Stehen auf dem Wasserbade wird der erkaltete Brei in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingegossen, das Benzol mit Dampf übergetrieben, und das gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt bei 15 mm Druck fraktionirt destillirt. Die letzten Reste von anhaftender Palmitinsäure werden dadurch entfernt, dass man eine alkoholische Lösung des Ketons zuerst mit Ammoniak und Chlorbaryumlösung, dann mit Wasser versetzt, wodurch Baryumpalmitat und Keton gleichzeitig ausfallen; der Niederschlag wird abgesaugt, das Keton mit Aether oder heissem Alkohol ausgezogen und umkrystallisirt. Ausbeute an n-Pentadecylphenylketon  $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_5$  50% der berechneten Menge.

*Krafft*, \*B. 21, 2266. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Palmitylchlorid  $C_{15}H_{31} \cdot COCl$  50%—60% der theoretischen Ausbeute an p-Tolylpentadecylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$  (4) (1) und (\*S. 2269) aus m-Xylol a-m-Xylolpentadecylketon



\*S. 2268. Aus Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Stearylchlorid  $n-C_{17}H_{35} \cdot COCl$  50%—60% der theoretischen Ausbeute an p-Tolylhexadecylketon

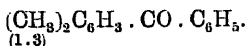


*Ells*, \*J. pr. 33, 181. \*35, 465. B. 19, R 342. Aus Benzol und Benzoylchlorid  $C_6H_5 \cdot COCl$  70%—75% der berechneten Menge an Diphenylketon (Benzophenon)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

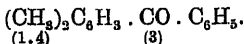
*Ells*, \*J. pr. 35, 466. (In den B. nicht referirt.) Aus Toluol und Benzoylchlorid 90%—95% der theoretischen Ausbeute an Tolyphenylketon, bestehend aus 80%—95% p-Tolyphenylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (4) (1) und 5%—20% o-Tolyphenylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  ohne Beimengung von m-Tolyphenylketon. Das zum Krystallkuchen erstarrte Destillat wird grob gepulvert, abgesaugt, der feste Rückstand geschmolzen und nach dem Erstarren wiederum abgesaugt; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das p-Tolyphenylketon rein, während das flüssige o-Keton auch nach fortdauerndem Ausfrieren immer noch etwas p-Verbindung gelöst enthält.

\*S. 467. a-o-Xylolphenylketon  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$  entsteht bis zu 80% der berechneten Menge aus o-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  und Benzoylchlorid. (1.2) (4) (1.2)

Söllscher, B. 15, 1682. *Elbs*, \*J. pr. 35, 469. Analog aus m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  70%—80% der theoretischen Ausbeute an m-Xylylphenylketon



*Elbs*, *Larsen*, \*B. 17, 2847. *Elbs*, \*J. pr. 35, 472. Aus p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  60%—70% der berechneten Menge an p-Xylylphenylketon



*Louise*, B. 16, 966 R. *Elbs*, \*J. pr. 35, 485. Mesitylphenylketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Mesitylen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  und Benzoylchlorid;  $\underset{(1.3.5)}{(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2} \cdot \underset{(2)}{\text{CO}} \cdot \underset{(1.3.5)}{\text{C}_6\text{H}_5}$

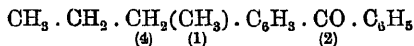
Ausbeute 66% der Berechnung.

*Elbs*, \*J. pr. 35, 491. Aus Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  und Benzoylchlorid 60%—70% der theoretischen Ausbeute an Pseudocumylphenylketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .  $\underset{(1.3.4)}{(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2} \cdot \underset{(6)}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

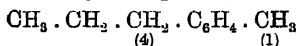
*Friedel*, *Crafts*, *Ador*, J. 1879, 372. Aus s-Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$  s-Durylphenylketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  neben etwas s-Duryldiphenyl-diketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .  $\underset{(1.2.4.5)}{(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}} \cdot \underset{(3)}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\underset{(1.2.4.5)}{(\text{CH}_3)_4\text{C}_6}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \underset{(3.6)}{\text{C}_6\text{H}_5}$ .

Söllscher, B. 15, 1682. p-Aethylbenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Aethylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Benzoylchlorid.  $\underset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot \underset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \underset{(1)}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

*Elbs*, \*J. pr. 35, 494. p-Cymylphenylketon

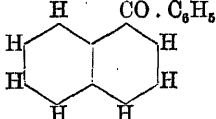


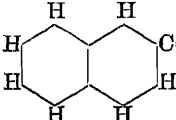
in 60% der berechneten Menge aus p-n-Cymol



und Benzoylchlorid.

*Rospendowski*, B. 19, R 304. *Elbs*, *Steinike*, B. 19, 1965. *Elbs*, \*J. pr. 35, 502. *Roux*, B. 21, R 358. Aus Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Benzoylchlorid

ein Gemisch von  $\alpha$ -Naphtylphenylketon  und

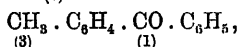
$\beta$ -Naphtylphenylketon ; Gesamtausbeute etwa

90% der Theorie; bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel überwiegt die  $\alpha$ -Verbindung weitaus; man erhält 70% bis 75% reines  $\alpha$ -Keton, den Rest als ein nicht ganz leicht zu trennendes Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Keton.

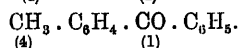
*Wolf*, B. 14, 2031. Aus Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  und Benzoylchlorid Diphenylphenylketon  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  neben Diphenyldiphenyldiketon.

*Königs, Geigy*, B. 18, 2401. Aus Benzol und m-Nitrobenzoylchlorid  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  m-Nitrobenzophenon  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

*Ador, Rilliet*, B. 11, 2299. Aus Benzol mit o-Toluylsäurechlorid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  o-Tolylphenylketon  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , mit m-Toluylsäurechlorid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  m-Tolylphenylketon



mit p-Toluylsäurechlorid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  p-Tolylphenylketon



*Grübe, Bungener*, B. 12, 1080. Phenylbenzylketon (Desoxybenzoïn)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  aus Benzol und Phenylacetylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ .

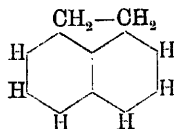
*Mann*, B. 14, 1646. *Strassmann*, B. 22, 1250. Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Phenylacetylchlorid liefern in guter Ausbeute p-Tolylbenzylketon (p-Methyl-desoxybenzoïn)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

*Söllscher*, B. 15, 1681. a-m-Xyllylbenzylketon (m-Dimethyl-desoxybenzoïn)  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  aus m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  und

Phenylacetylchlorid: analog aus Aethylbenzol  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$  p-Aethylphenylphenylketon (p-Aethyl-desoxybenzoïn)  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

*Grübe, Bungener*, B. 12, 1078. *Püpcke*, \*B. 21, 1341. Naphtylbenzylketon  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  bildet sich ziemlich glatt aus Naphtalin  $C_{10}H_8$  und Phenylacetylchlorid.

*Püpcke*, B. 21, 1342. Ein Gemisch aus Acenaphten



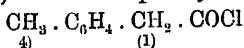
und Phenylacetylchlorid liefert nur 16 % der berechneten Menge an Acenaphtylbenzylketon  $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

\*S. 1838. Diphenylbenzylketon  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  entsteht analog zu 55 % der theoretischen Ausbeute aus Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ .

S. 1341. Die Ausbeute an Fluorylbenzylketon  $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

aus Fluoren  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle CH_2$  übersteigt nicht 3 % der Theorie.

*Strassmann*, B. 22, 1230. Aus p-Tolylacetylchlorid



und Benzol in mässiger Ausbeute p-Tolylmethylphenylketon (p-Xylylphenylketon)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

(4) (1)

*Schneidewind*, B. 21, 1325. Benzylacetophenon

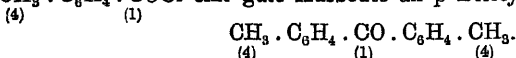


lässt sich aus Benzol und Phenylpropionylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  nicht gewinnen.

*Friedel, Crafts*, \*B. 10, 1854. Aus Benzol und Phosgen in befriedigender Ausbeute Benzophenon neben mehr oder minder beträchtlichen Mengen Benzoylchlorid:



*Friedel, Crafts*, \*B. 10, 2174. *Elbs*, J. pr. 35, 466. Aus Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Phosgen  $\text{COCl}_2$  neben etwas p-Toluylsäurechlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$  eine gute Ausbeute an p-Ditolylketon

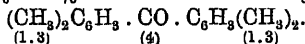


(4) (1) (4)

*Elbs, Cosack*, J. pr. 41, 142, Anm. Aus m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  und

(1.3)

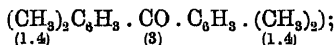
Carbonylchlorid 70 %—80 % der berechneten Menge an Di-m-xylylketon



(4) (1.3)

*Elbs, Olberg*, B. 19, 409. *Elbs*, \*J. pr. 35, 480. Aus p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  und Carbonylchlorid Di-p-xylylketon

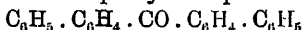
(1.4)



(1.4) (3) (1.4)

arbeitet man ohne Druck am Rückflusskühler, so übersteigt die Ausbeute 30 % der berechneten Menge nicht, sie erreicht jedoch 50 %—60 % bei Verwendung geschlossener Gefässe.

*Adam*, B. 20, R 218. Diphenylbenzophenon

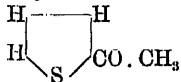


aus Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Phosgen.

*Bergreen*, B. 21, 341. Thiobenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bildet sich aus Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$  und Benzol, konnte aber nicht rein erhalten werden.

*Peter*, B. 17, 2643. *Biedermann*, \*B. 19, 636. *Bradley*, \*B. 19, 2115.

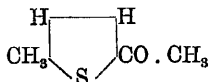
Darstellung von  $\beta$ -Thienylmethylketon (Acetothienon)



Eine Mischung von Thiophen (30 g), Acetylchlorid (30 g) und Petroläther (70—80 g) lässt man aus einem Tropftrichter langsam durch den Rückflusskühler in einen Kolben einfließen, welcher 100—150 g Petroläther und darin suspendirt 50 g Aluminiumchlorid enthält; bei zeitweiligem kräftigem Durchschütteln verläuft die Reaktion gleichmässig und wird schliesslich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Dann wird der Petroläther abgegossen, der Rückstand mit Wasser vorsichtig zersetzt, das Oel in Aether aufgenommen, gewaschen, ge-

trocknet und fraktionirt; behandelt man den abgegossenen Petroläther nochmals mit etwas Chloraluminium und Acetylchlorid, so kommt die Gesamtausbeute an Thienylmethylketon der theoretischen nahe.

Demuth, \*B. 19, 1859.  $\beta$ - $\beta$ -Methylthienylmethylketon



aus  $\beta$ -Methylthiophen ( $\beta$ -Thiotolen)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  und Acetylchlorid.

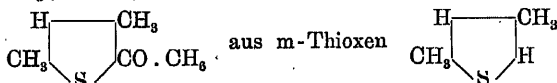
Demuth, B. 18, 3024; 19, 679.  $\gamma$ -Methylthienylmethylketon



aus  $\gamma$ -Methylthiophen  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \end{array}$  und Acetylchlorid.

Messinger, \*B. 18, 2300. Aus Thioxen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$  und Acetylchlorid Thioxenylmethylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; 85 %—90 % der theoretischen Ausbeute.

Zelinsky, B. 20, 2019. m-Thioxenyl- $\beta$ -methylketon



und Acetylchlorid.

Schleicher, B. 19, 660. (18, 3021.) Aethylthienylmethylketon



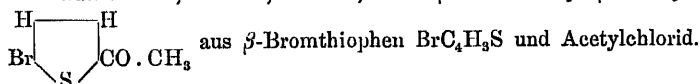
aus Aethylthiophen  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  und Acetylchlorid.

v. Schweinitz, B. 19, 645. Oktylthienylmethylketon

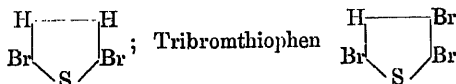


aus Oktylthiophen  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  und Acetylchlorid.

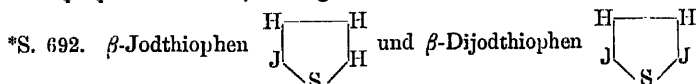
Gattermann, Römer, \*B. 19, 691.  $\beta$ -Bromthienyl- $\beta$ -methylketon



\*S. 689. Das gleiche Keton entsteht unter Verdrängung von Brom auch aus  $\beta$ -Dibromthiophen

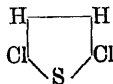
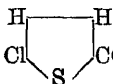


dagegen wird unter diesen Umständen zum kleinern Theil in Tetrabromthiophen  $\text{C}_4\text{Br}_4\text{S}$  verwandelt, zum grössern Theil bleibt es unverändert.



liefern das gleiche  $\beta$ -Jodthienyl- $\beta$ -methylketon  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{J} \quad \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \end{array}$ .

S. 693. Aus  $\beta$ -Chlorthiophen  $\text{ClC}_4\text{H}_3\text{S}$  und Acetylchlorid  $\beta$ -Chlorthienylmethylketon



reagiert sehr schlecht, und es wurde kein reines Keton daraus erhalten.

Krekeler, B. 19, 688. Aus dem Umsetzungsprodukt von Acetylchlorid und  $\beta$ -Jod- $\beta$ -äthylthiophen



entsteht unter starker Jodausscheidung eine geringe Menge eines  $\beta$ -Jod- $\beta$ -äthylthienyl- $\gamma$ -methylketons  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{HJS} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; vermuthlich tritt das Acetyl überwiegend unter Verdrängung des Jods in die bevorzugte  $\beta$ -Stellung; etwas glatter

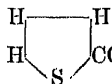
reagiert  $\beta$ -Brom- $\beta$ -Aethylthiophen



, allein auch hier findet erhebliche Bromausscheidung statt, und das Reaktionsprodukt war nicht einheitlich zu gewinnen.

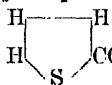
Levi, B. 19, 1625. Diphenylacetylthienylmethan  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 aus Diphenylthienylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  und Acetylchlorid  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ .

Krekeler, B. 19, 677.  $\beta$ -Thienyläthylketon



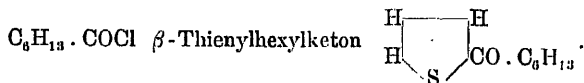
aus Thiophen und Propionylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ .

S. 675.  $\beta$ -Thienylisopropylketon

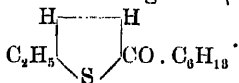


aus Thiophen und Isobutyrylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COCl}$ .

Schleicher, \*B. 19, 664. Aus Thiophen und Heptylchlorid



S. 668. Analog aus  $\beta$ -Aethylthiophen  $\beta$ -Aethylthienyl- $\beta$ -hexylketon



Comey, B. 17, 790. Phenylthienylketon  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  und Thiophen.

Ernst, B. 19, 3280. Phenylthiotolylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Benzoylchlorid und Thiotolol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ .

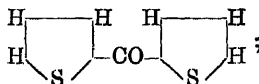
S. 3279. Aus Thiophen und o-Toluychlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$   
 o-Tolylthienylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ .

(2)

(1)



*Gattermann*, B. 18, 3013. Durch Umsetzung von Thiophen mit Phosgen  $\text{COCl}_2$  in offenen Gefäßen  $\beta$ -Dithienylketon



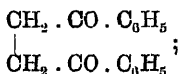
Ausbeute mangelhaft.

*Louise*, B. 17, R 109. Aus Mesitylphenylketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (1.3.5) (2) und Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$  beim Erhitzen mit Chloraluminium auf  $150^\circ$  Mesityldiphenyldiketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid bei  $198^\circ$  Mesityltriphenyltriketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (1.3.5) (2.4.6).

*Friedel, Crafts, Ador*, J. 1879, 372. Duryldiphenyldiketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$  aus Durylphenylketon  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (1.2.4.6) (3.6) (1.2.4.5) (3) und Benzoylchlorid oder auch unmittelbar aus Durol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  (1.2.4.5) und Benzoylchlorid im Ueberschuss.

*Wolf*, B. 14, 2031. Aus Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und Benzoylchlorid neben Diphenyldiphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  Diphenyldiphenyldiketon  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Claus, Werner*, B. 20, 1374. *Auger*, B. 21, R 611. Aus Succinylchlorid  $\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$  und Benzol Diphenyläthylendiketon (Succinophenon)



daneben  $\beta$ -Benzoylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (*Claus*) oder das Lakton der  $\gamma$ -Diphenyl- $\gamma$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  (*Auger*).

Ausbeute an Diketon gering.

*Claus, Schlarb*, B. 20, 1377. Aus Toluol und Succinylchlorid p-Ditolyläthylendiketon  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  (4) (1) (1) (4) und p-Toluyll- $\beta$ -Propionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (4) (1).

*Claus, Werner*, B. 20, 1375. m-Dixyläthylendiketon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  (2.4) (1) (1) (2.4) und m-Xyloyl- $\beta$ -Propionsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (2.4) aus m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  und Succinylchlorid.

*Claus, Schlarb*, B. 20, 1378. Analog aus p-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  (2.5) p-Dixyläthylendiketon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$  (2.5) (1) (1) (2.5).

und p-Xyloyl- $\beta$ -Propionsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und aus

Pseudocumol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  Dipseudocumyläthylendiketon  
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$

und Pseudocumoyl- $\beta$ -Propionsäure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

*Ador*, B. 13, 320. *Nölting, Kohn*, B. 19, 146. *Münchmeyer*, B. 19, 1818. m-Phenylendiphenyldiketon (Isophthalophenon)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$

aus Benzol und Isophthalylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ ; als Nebenprodukt das

Chlorid der m-Benzoylbenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

*Nölting, Kohn*, B. 19, 147. *Münchmeyer*, \*B. 19, 1847. p-Phenylendiphenyldiketon (Terephthalophenon)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  aus Benzol und

Terephthalylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ ; als Nebenprodukt das Chlorid der

p-Benzoylbenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

*Friedel, Crafts*, B. 17, R 375. Aus Phthalylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COCl}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$

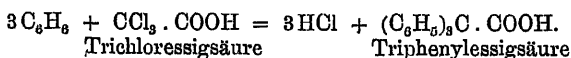
und Benzol Diphenylphthalid (Phthalophenon)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$ .

*v. Schweinitz*, B. 19, 646. Aus Oktylthiophen  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{S}$  mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  Oktylthienyldimethyldiketon (Oktyldiacetothienon)  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_4\text{HS}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

3. Darstellung von Carbonsäuren, Säurechloriden, Säureamiden und Estern.

Die verschiedenen Wege zur Gewinnung von Carbonsäuren oder solchen Derivaten derselben, welche sich leicht in Säuren verwandeln lassen, sind praktisch sehr ungleichwerthig.

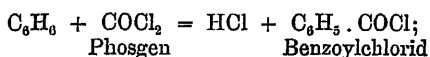
Halogenisirte Fettsäuren setzen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen um:



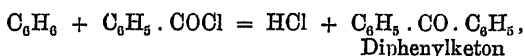
Die Ausbeuten sind jedoch unbefriedigend, weil durch die Einwirkung des Carboxyls ein Theil des Chloraluminiums zerstört

wird; dieser Uebelstand wird zwar aufgehoben, wenn man sich der Ester statt der freien Säuren bedient; allein damit ist wenig gewonnen, denn die Ester bilden mit Chloraluminium Verbindungen, welche nur unvollkommen und schwierig in Reaktion treten.

Der ausgiebigen Darstellung von Carbonsäurechloriden mittels Phosgen wird ein anderer Umstand hinderlich; die Säurechloride bilden sich zwar leicht im Sinne der Gleichung:

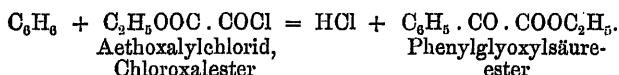


die entstandenen Säurechloride setzen sich aber grösstentheils mit einem weiteren Molekül Kohlenwasserstoff sogleich weiter um zu Ketonen:

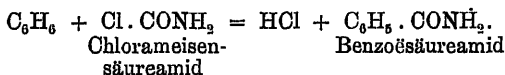


so dass meist das Keton zum Hauptprodukt, das ursprünglich entstandene Säurechlorid zum Nebenprodukt wird.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei Esterchloriden:



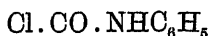
Als bestes Verfahren hat sich die Synthese von Säureamiden mittels des Chlorameisensäureamides (Harnstoffchlorides) erwiesen:



Die Reaktion verläuft glatt, die Ausbeuten sind befriedigend, und die Säureamide lassen sich ohne Schwierigkeiten in die Säuren überführen.

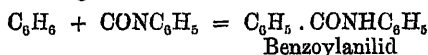
Für die Einlagerung der Gruppe  $-\text{CONH}_2$  gelten die früher erwähnten Orientirungsregeln; bevorzugt ist die Parastellung, weniger die Orthostellung.

Analog dem Harnstoffchlorid  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  reagiren Substitutionsprodukte desselben wie Phenylharnstoffchlorid



und Diphenylharnstoffchlorid  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; die unmittelbare Addition von Phenylisocyanat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$  an aro-

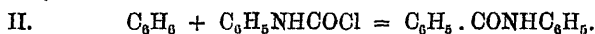
matische Kohlenwasserstoffe ist gleichfalls hierher zu zählen; denn die Umsetzung:



erfolgt nachweislich in zwei Phasen:



(Die addierte Salzsäure entstammt der Einwirkung von Chloraluminium auf den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoff.)



*Elbs, Tölle*, \*J. pr. 32, 624. Aus Trichloressigsäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$  und Benzol erhält man nur 5% der berechneten Menge an Triphenylessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ ; Zusatz von Schwefelkohlenstoff verhindert die Reaktion; Trichloressigester  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  liefert keine bessere Ausbeute.

*Friedel, Crafts, Ador*, B. 10, 1855. Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  aus Benzol und Phosgen  $\text{COCl}_2$ .

*Ador, Crafts*, B. 10, 2176. p-Toluylsäurechlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$  aus Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Phosgen. (4) (1)

*Ador, Fr. Meyer*, \*B. 12, 1968. Analog aus m-Xylol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  Xylolsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COCl}$ . (1,3) (4)

*Jacobsen*, \*B. 22, 1220. Pentamethylbenzoesäure  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 \cdot \text{COOH}$  erhält man in sehr guter Ausbeute, wenn bei  $-10^\circ$  in 50 g Phosgen  $\text{COCl}_2$  70 g Pentamethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$  und 5–10 g Chloraluminium allmählich eingetragen werden; das Gemisch bleibt bei einer nie über  $0^\circ$  steigenden Temperatur 14 Tage unter zeitweisigem Umschütteln stehen und wird schliesslich durch Aussetzen in flachen Schalen an feuchte Luft in bekannter Weise langsam zersetzt.

S. 1223. Genau auf die gleiche Weise erfolgt die Darstellung der Durolcarbonsäure  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H} \cdot \text{COOH}$  aus Durol  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$ . (1,2,4,5) (3) (1,2,4,5)

*L. Roser*, B. 14, 940. Aus Benzol und Chloroxalsäureisoamylester  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$  Phenylglyoxylsäureisoamylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$ ; Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  reagieren nach vorläufigen Versuchen analog.

*Claus, Kruseberg*, B. 20, 2048. p-Tolylglyoxylsäureäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (4) (1)

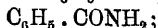
aus Toluol und Chloroxalsäureäthylester  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

*L. Roser*, B. 14, 1750. Entsprechend p-Tolylglyoxylsäureisoamylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$  aus Chloroxalsäureisoamylester und Toluol.

*Jacobsen*, \*B. 22, 1218. Aus Chloroxalsäureäthylester und Pentamethylbenzol  $C_6H(CH_3)_5$  Pentamethylphenylglyoxylsäureester  
 $(CH_3)_5C_6 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ .

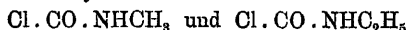
*Gattermann, Schmidt*, B. 20, 859. *Gattermann*, \*A. 244, 50–60; B. 21, R 294. Darstellung von Säureamiden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Harnstoffchlorid (Chlorameisensäureamid)  $Cl \cdot CO \cdot NH_2$  oder dessen Substitutionsprodukten:

\*A. 244, 50. Aus Benzol  $C_6H_6$  fast quantitativ Benzamid



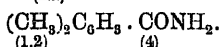
aus Benzol und Aethylharnstoffchlorid  $Cl \cdot CO \cdot NHC_2H_5$  Aethylbenzamid  $C_6H_5 \cdot CONHC_2H_5$ .

\*S. 51. Aus Toluol  $CH_3 \cdot C_6H_5$  mit Harnstoffchlorid  $Cl \cdot CO \cdot NH_2$  bzw. Methyl- und Aethylharnstoffchlorid

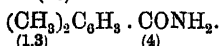


in sehr guter Ausbeute p-Toluylsäureamid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$  bzw. Methyl-p-Toluylsäureamid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONHCH_3$  und Aethyl-p-Toluylsäureamid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONHC_2H_5$ .

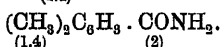
\*S. 52. Aus o-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  p-Xylylsäureamid



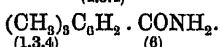
\*S. 53. Aus m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  Xylylsäureamid



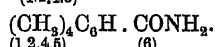
\*S. 54. Aus p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  Isoxylylsäureamid



\*S. 54. Aus Pseudocumol  $(CH_3)_3C_6H_3$  Durylsäureamid



\*S. 55. Aus s-Durol  $(CH_3)_4C_6H_2$  s-Tetramethylbenzamid

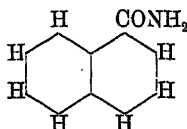


*Jacobsen*, \*B. 22, 1219. Ein Gemisch aus Pentamethylbenzol (20 g), Harnstoffchlorid (20 g), Schwefelkohlenstoff (60 g) und Aluminiumchlorid (24 g) liefert bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade 80% der theoretischen Ausbeute an Pentamethylbenzamid  $(CH_3)_5C_6 \cdot CONH_2$ , wenn das Reaktionsprodukt nach vorsichtigem Zersetzen mit Wasser und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

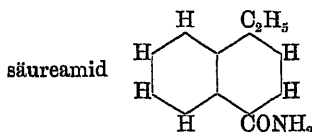
*Gattermann, Schmidt*, B. 20, 859. *Gattermann*, \*A. 244, 52–60.

\*S. 52. Aus Cumol  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5$  und Harnstoffchlorid Cumin-säureamid  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ .

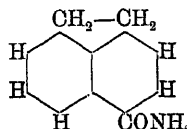
\*S. 56. Aus Naphtalin  $C_{10}H_8$  fast quantitativ  $\alpha$ -Naphtoësäureamid



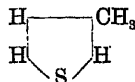
S. 57. Aus  $\alpha$ -Aethylnaphtalin  $C_2H_5$ - $\alpha$ - $C_{10}H_7$   $\alpha$ -Aethyl- $\alpha$ -Naphtoës-



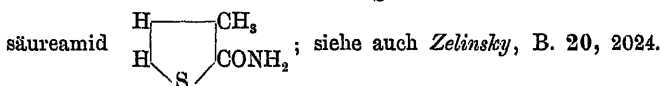
S. 58. Aus Acenaphten  $C_{10}H_6(CH_2)_2$  Acenaphtoësäureamid



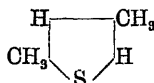
S. 58. Aus  $\gamma$ -Thiotolen



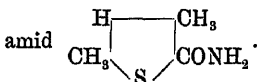
$\gamma$ -Methylthiophen- $\beta$ -carbon-



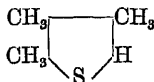
S. 59. Aus m-Thioxen



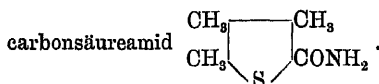
m-Thioxencarbonsäure-



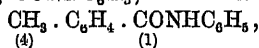
S. 60. Aus Trimethylthiophen



Trimethylthiophen-



*Leuckart*, B. 18, 873. B. 22, R 857. J. pr. 41, 301. Phenylisocyanat  $C_6H_5NCO$  bezw. Phenylharnstoffchlorid  $C_6H_5NHCOCl$  liefert mit Benzol Benzanilid  $C_6H_5 \cdot CONHC_6H_5$ , mit Toluol p-Toluylsäureanilid



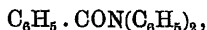
mit p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  Isoxylylsäureanilid  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CONHC_6H_5$ , mit

(1.4) (1.4) (2)

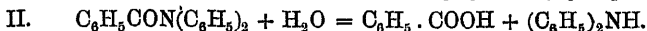
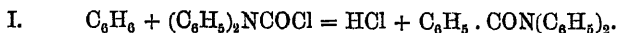
Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$  p-Phenylbenzanilid  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CONHC_6H_5$ .

(4) (1)

*Lellmann, Bornhöffer*, B. 19, 3231; 20, 2119. Aus Diphenylharnstoffchlorid  $(C_6H_5)_2NCOCl$  und Benzol Benzoyldiphenylamid



woraus durch Zersetzung mit Salzsäure im Einschmelzrohr Benzoëssäure gewonnen wird:



Analog entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit Toluol p-Toluyldiphenylamid  $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot CON(C_6H_5)_2$ , mit o-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  o-Xylyldiphenylamid  $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot CON(C_6H_5)_2$ , mit m-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  m-Xylyldiphenylamid  $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot CON(C_6H_5)_2$ , mit p-Xylol  $(CH_3)_2C_6H_4$  da- gegen findet überhaupt keine Umsetzung statt.

Ueber die Bildung von Ketoncarbonsäuren durch Addition von Anhydriden zweibasischer Säuren an aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid s. Bd. I, 205.

#### 4. Darstellung von Phenolen, Oxyketonen, Phenolcarbonsäuren und deren Aethern.

Die Phenole sind befähigt, bei der Synthese von FRIEDEL und CRAFTS die Stelle der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu vertreten; allein die Reaktionsprodukte sind sehr schwer zu reinigen, und die Ausbeuten sind meist ganz unbefriedigend. Daran trägt der Umstand die Schuld, dass das Hydroxyl der Phenole mit dem Chloraluminium in Wechselwirkung tritt unter Bildung von Verbindungen, welche in nicht normaler Weise sich umsetzen; wird dies Hinderniss beseitigt durch Verätherung der Hydroxyle, so verläuft die Reaktion glatt. Die Phenoläther liefern in guter Ausbeute unter den früher erläuterten Versuchsbedingungen die analogen Derivate wie die Kohlenwasserstoffe.

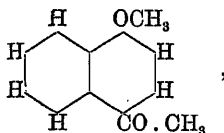
*Ellis*, B. 16, 1275. Aus Chlorpikrin  $CCl_3NO_2$  und Phenol  $C_6H_5OH$

Aurin (Triphenolcarbinolanhydrid) 
$$\begin{array}{c} HOC_6H_4 \\ HOC_6H_4 \end{array} \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right. \text{neben undefinirten Produkten.}$$

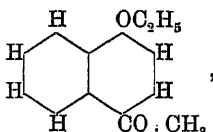
*Perkin, Hodgkinson*, B. 14, 261 R. Aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  und Phenylacetat  $C_6H_5 \cdot OOC \cdot CH_3$  in ziemlich heftiger Reaktion Benzylphenylacetat  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot OOC \cdot CH_3$ ; als Nebenprodukte Toluol

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , welche auch aus Benzylchlorid allein durch die Einwirkung des Chloraluminiums entstehen.

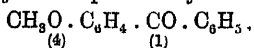
Gattermann, B. 22, 1129. Mit Acetylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  aus Anisol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  p-Anisylmethylketon  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , mit Phenetol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  p-Phenetylmethylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , mit  $\alpha$ -Naphthylmethyläther  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$   $\alpha$ -Methoxynaphthyl- $\alpha$ -Methylketon



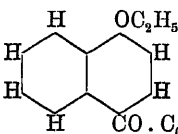
mit  $\alpha$ -Naphthyläthyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$   $\alpha$ -Aethoxynaphthyl- $\alpha$ -methylketon

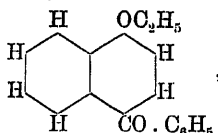


mit  $\beta$ -Naphthylmethyläther und Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ,  $\beta$ -Methoxynaphthylmethylketon  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und  $\beta$ -Aethoxynaphthylmethylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Entsprechend mit Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  p-Methoxybenzophenon



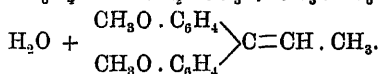
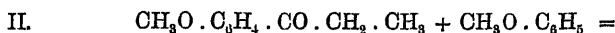
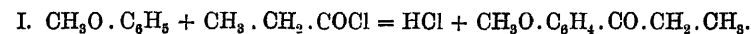
p-Aethoxybenzophenon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthyl-

phenylketon ,  $\alpha$ -Aethoxy- $\alpha$ -naphthylphenylketon



$\beta$ -Methoxynaphthylphenylketon  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\beta$ -Aethoxynaphthylphenylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Ausbeuten sind durchweg sehr gut. Als Nebenprodukte treten hierbei Substanzen auf, welche ihre Entstehung einer Kondensation zwischen Aetherketon und Phenoläther verdanken; diese sekundären Produkte entstehen besonders leicht, wenn als Säurechlorid das Propionylchlorid in Anwendung kommt; das ursprünglich gebildete Keton tritt in diesem Falle an Menge ganz zurück. Die Reaktion erfolgt im Sinne nachstehender Gleichungen:





Aus Anisol und Phenetol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entstehen so überwiegend *a-p*-Dianisylpropylen  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  und

*a-p*-Diphenetylpropylen  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Analoge Körper

bilden sich auch reichlich aus Butyrylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  und Isobutyrylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COCl}$ . Vermuthlich wird diese Wasserstoffabspaltung veranlasst durch den Säurechloriden beigemengtes Phosphortrichlorid.

Krafft, \*B. 21, 2269. Aus Anisol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Palmitylchlorid  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COCl}$  *p*-Anisylpentadecylketon  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ; 50 % der theoretischen Ausbeute.

\*S. 2270. Aus Phenetol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Palmitylchlorid  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COCl}$  *p*-Phenylpentadecylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ .

\*S. 2270. Dimethylresorcylopentadecylketon  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$  aus Resorcindimethyläther  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  und Palmitylchlorid; Ausbeute gut.

Gattermann, Schmidt, B. 20, 861. Gattermann, \*A. 244, 61–75; B. 21, R 295. \*A. 244, 61. Allgemeines über die Darstellung von Aethersäureamiden aus Phenoläthern und Harnstoffchlorid  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

\*S. 62. Anisamid  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  aus Anisol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Harnstoffchlorid; Ausbeute sehr gut.

S. 63. *p*-Aethoxybenzamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$  aus Phenetol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

\*S. 64. Mit fast quantitativer Ausbeute aus *o*-Kresolmethyläther

$$\begin{array}{c} (1) \text{CH}_3\text{O} \\ (2) \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{p-Methoxy-m-Toluylsäureamid} \quad \begin{array}{c} (1) \text{CH}_3\text{O} \\ (2) \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONH}_2.$$

S. 66. Analog aus *o*-Kresoläthyläther

$$\begin{array}{c} (1) \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ (2) \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONH}_2.$$

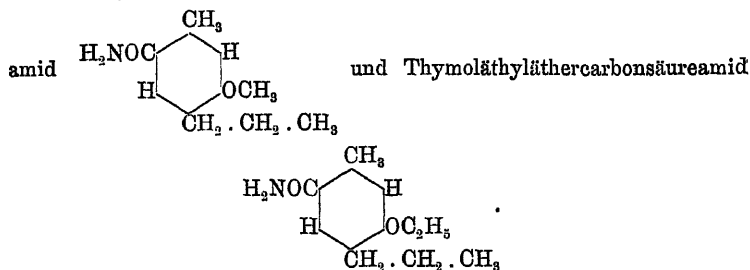
*m*-Toluylsäureamid

S. 66. Aus *p*-Kresolmethyläther

$$\begin{array}{c} (1) \text{CH}_3\text{O} \\ (4) \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{o-Methoxy-m-Toluylsäureamid} \quad \begin{array}{c} (1) \text{CH}_3\text{O} \\ (2) \text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONH}_2.$$

S. 67. Aus p-Kresoläthyläther  $\begin{matrix} (1) \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ (4) \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$  o-Aethoxy-  
m-Toluylsäureamid  $\begin{matrix} (1) \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ (4) \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONH}_2$ .

\*S. 68. Aus Thymolmethyläther  $\begin{matrix} (1) \text{CH}_3 \\ (4) \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3$  und Aethyl-  
äther  $\begin{matrix} (1) \text{CH}_3 \\ (4) \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  sehr glatt Thymolmethyläthercarbonsäure-  
amid  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2\text{NOC} \diagup \text{C}_6\text{H}_3 \diagdown \text{OCH}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$  und Thymoläthyläthercarbonsäureamid



\*S. 72. Aus  $\alpha$ -Naphthylmethyläther  $\text{CH}_3\text{O}-\alpha-\text{C}_{10}\text{H}_7$  und Aethyl-  
äther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\alpha-\text{C}_{10}\text{H}_7$   $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -Naphthoësäureamid  $\begin{matrix} \text{H} & \text{OCH}_3 \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{CONH}_2 \end{matrix}$

und  $\alpha$ -Aethoxy- $\alpha$ -Naphthoësäureamid  $\begin{matrix} \text{H} & \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{CONH}_2 \end{matrix}$ ; Ausbeute gut.

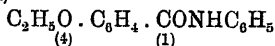
S. 73. Weniger leicht bilden sich aus  $\beta$ -Naphthylmethyläther  $\text{CH}_3\text{O}-\beta-\text{C}_{10}\text{H}_7$  und Aethyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\beta-\text{C}_{10}\text{H}_7$   $\beta$ -Methoxynaphthoësäureamid  $\text{CH}_3\text{O}-\beta-\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CONH}_2$  und  $\beta$ -Aethoxynaphthoësäureamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\beta-\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CONH}_2$ .

S. 71. Aus Brenzkatechindimethyläther  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  Veratrum-  
säureamid  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONH}_2$ .

S. 69. Aethylendiphenoläther  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  liefert  
Aethylendiphenoläther-p-dicarbonsäureamid  
 $\text{NH}_2\text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$ .

Leuckart, Schmidt, B. 18, 2339. J. pr. 41, 312. Aus Anisol  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
bezw. Phenetol  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit Isocyan säurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  oder

Phenylharnstoffchlorid  $C_6H_5NHCOCl$  p-Methoxybenzoesäureanilid (Anisanilid)  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CONHC_6H_5$  und p-Aethoxybenzoesäureanilid



neben Spuren der entsprechenden Orthoverbindungen.

Analog reagiren  $\alpha$ -Naphthylmethyläther  $CH_3O \cdot \alpha-C_{10}H_7$  und  $\beta$ -Naphthylmethyläther  $CH_3O \cdot \beta-C_{10}H_7$ .

Ueber das Verhalten von Chloraluminium gegen normale Cyanide (Säurenitrile) und gegen Gemische von solchen mit Säurechloriden sind in neuerer Zeit Versuche angestellt worden.

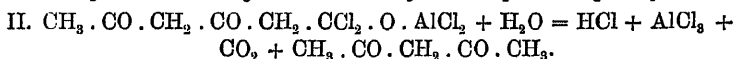
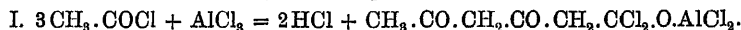
*Gennevresse*, B. 21, R 610. Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Acetonitril  $CH_3 \cdot CN$ , Chloracetonitril  $CH_2Cl \cdot CN$  und Trichloracetonitril  $CCl_3 \cdot CN$ .

*Krafft, v. Hansen*, B. 22, 803. Bildung von Tricyaniden aus Nitrilen und Säurechloriden.

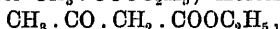
*Otto, Tröger*, B. 22, 1455; 23, 759. Entstehung von sekundären Säureamiden aus Nitrilen und Säurechloriden.

Fettsäurechloride für sich treten mit Chloraluminium unter Bildung complicirter Produkte in Reaction:

*Combes*, B. 20, R 12. Wenn das Produkt der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid  $CH_3 \cdot COCl$  in Schwefelkohlenstofflösung mit Wasser zersetzt wird, so entsteht Acetylaceton



*Combes*, B. 20, R 251. Dient Alkohol statt Wasser zur Zersetzung, so erhält man Essigester  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ , Acetessigester



Acetylacetessigester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  und eine Substanz  $(C_8H_{11}O_4)_6Al_2$ .

*Gustavson*, J. pr. 37, 108; B. 21, R 252, ertheilt der aus Acetylchlorid entstehenden Substanz die Formel  $[(CH_3 \cdot CO)_2CHCCl_2 \cdot O \cdot AlCl_2]_2$  zu statt  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot AlCl_2$ , wie *Combes*, wonach dem durch Zersetzung mit Alkohol entstehenden Acetylacetessigester die Constitution

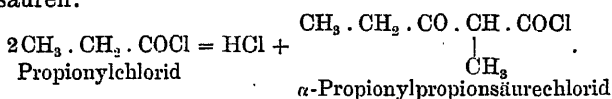
$(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot COOC_2H_5$  und nicht  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  zukommt.

7. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Eisenchlorid.

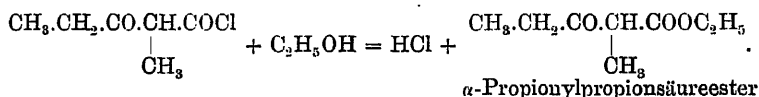
In manchen Fällen lässt sich bei der Synthese von FRIEDEL und CRAFTS das Aluminiumchlorid durch Eisenchlorid ersetzen;

die Wirkung des wasserfreien (sublimierten) Eisenchlorides ist aber weit schwächer, als die des Aluminiumchlorides, und die Ausbeuten werden viel ungünstiger. Nur für eine ganz spezielle Reaktion bietet das Eisenchlorid Vorthelle, nämlich für die Darstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden.

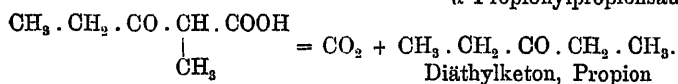
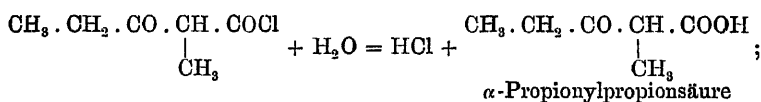
Primäre Säurechloride, also solche, welche die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{.COCl}$  enthalten, reagiren mit sublimirtem Eisenchlorid in der Weise, dass sich aus 2 Mol. derselben 1 Mol. Salzsäure abspaltet, gebildet aus dem Chloratom des einen Moleküls und einem Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung des andern Moleküls; es entstehen demgemäss Chloride von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren:



Analog wie bei den in Gegenwart von Chloraluminium verlaufenden Umsetzungen findet sich auch hier das Reaktionsprodukt in Form einer Doppelverbindung mit dem Eisenchlorid vor, welche durch Alkohol oder Wasser zersetzt wird, wobei natürlich in diesem Falle die Zersetzung auch auf das Ketonsäurechlorid sich erstreckt.



Die durch Wechselwirkung zwischen Ketonsäurechlorid und Alkohol entstehenden  $\beta$ -Ketonsäureester sind beständig und ziemlich leicht in reinem Zustande zu gewinnen; dagegen sind die durch Einwirkung von Wasser auf die  $\beta$ -Ketonsäurechloride erzeugten freien  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren sehr unbeständig und zerfallen sogleich in Kohlensäureanhydrid und Ketone:



Siehe auch Bd. I, 110 und 118.

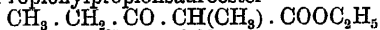
2 Mol. Säurechlorid werden mit 1 Mol. sublimirtem Eisenchlorid gemischt; man mässigt anfänglich die Reaktion durch Kühlung des Kolbens mit Wasser, später erwärmt man bis auf 50°; sobald annähernd 1 Mol. Chlorwasserstoff auf 2 Mol. Säurechlorid ausgetreten ist, und eine reichliche Kohlensäureentwicklung beginnt, wird das Gefäss in kaltes Wasser eingetaucht und der zähe schwarze Inhalt in kalten absoluten Alkohol vorsichtig eingegossen. Ohne merkliche Gasentwicklung bildet sich bei gelegentlichem Umschütteln nach einigen Stunden eine gleichförmige Mischung; jetzt wird Wasser zugegeben, heftig durchgeschüttelt, die obere Flüssigkeitsschicht abgehoben, gut mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im luftverdünnten Raume destillirt, bis der schwarze Rückstand sich aufbläht. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, getrocknet und (bei gewöhnlichem Drucke) fraktionirt destillirt, wobei zuerst der aus unverändertem Säurechlorid stammende Ester, dann durch Spaltung des synthetischen Chlorides gebildetes Keton und schliesslich, durchschnittlich 60°—80° höher siedend, der  $\beta$ -Ketonsäureester übergeht; die Ausbeute davon beträgt gewöhnlich 15°/o—20°/o der berechneten Menge.

Giesst man die Reaktionsmasse statt in abgekühlten Alkohol in möglichst kaltes Wasser, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung an Stelle der freien  $\beta$ -Ketonsäure die entsprechenden Ketone in einer Ausbeute von 30°/o—35°/o der Theorie.

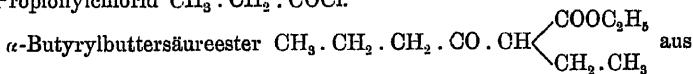
Das Verfahren ist allgemein und versagt nur beim Anfangsgliede der Reihe, dem Acetylchlorid.

*Hamonet*, \*B. 22, R 766. Allgemeines.

S. 767.  $\alpha$ -Propionylpropionsäureester



aus Propionylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ .



n-Butyrylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ .

S. 768. Isobutyrylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COCl}$  reagirt nicht analog den primären Säurechloriden, sondern unterliegt weitgehender Zersetzung.

Isovalerylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  liefert  $\alpha$ -Valerylvaleriansäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ .

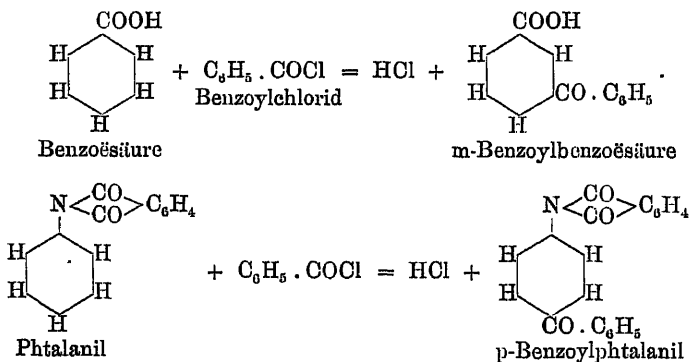
Aus einem Gemische von Propionylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  und n-Butyrylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$  entsteht neben Propionsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , n-Buttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Aethylpropylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  als einziger Keton-

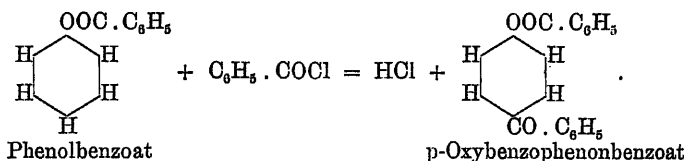
säureester  $\alpha$ -Propionylbuttersäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ .

*Hamonet*, \*B. 22, R 141. Allgemeines über die Darstellung von Ketonen; Diäthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  aus Propionylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ ; Dipropylketon  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$  aus n-Butyrylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ ; Di-n-Hexylketon  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$  aus Heptylchlorid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COCl}$ .

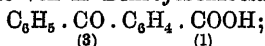
## 8. Halogenwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Chlorzink.

Das Chlorzink ergänzt als halogenwasserstoffabspaltendes Reagens das Chloraluminium insofern, als es in einigen Fällen mit gutem Erfolge Anwendung findet, wo das Chloraluminium sich als wenig geeignet erweist, nämlich wenn organische Reste in den Kern von Phenolen, Aminen und Carbonsäuren eingeführt werden sollen. So dient es vorwiegend zur Darstellung von Ketoncarbonsäuren, Amidketonen und Oxyketonen, wobei selbstverständlich in die Amidogruppe oder Hydroxylgruppe gleichfalls Säurereste sich einlagern, wenn dies nicht zweckmässiger Weise von vornherein schon geschehen ist. Es gelten die bekannten Orientierungsregeln; der neu eintretende Rest geht zum Carboxyl in Metastellung, zum Amid oder Hydroxyl in Parastellung, Orthostellung wurde fast nie beobachtet.



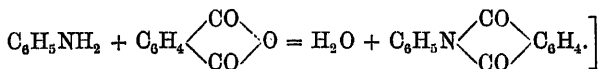


*Döbner*, \*B. 14, 648. \*A. 210, 278. Ein Gemisch aus 1 Mol. Benzoësäureanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  und 2 Mol. Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  wird unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Chlorzink im Paraffinbade 8 Stunden auf  $180^\circ$ — $200^\circ$  erhitzt; dann wird die heisse Schmelze in viel heisses Wasser eingegossen, mit Dampf die Benzoësäure abgelassen und die siedende Lösung vom Harze abgessogen; dieselbe liefert beim Erkalten Krystalle von m-Benzoylbenzoësäure

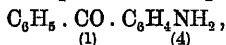


durch Auskochen des Harzes mit Wasser erhält man noch mehr davon, doch bleibt die Gesamtausbeute mangelhaft.

*Döbner*, \*B. 13, 1012. \*A. 210, 267. [Phtalanil gewinnt man fast quantitativ durch einfache Destillation eines gleichmolekularen Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Anilin:

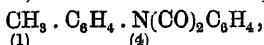


Phtalanil (1 Mol., 75 g) und Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (1 Mol., 50 g) werden in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben unter gelegentlichem Zusatz von gepulvertem Chlorzink bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung (5—6 Stunden) auf  $180^\circ$  erhitzt; die Ausbeute an p-Benzoylphtalanil  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  erreicht fast die theoretische; durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhält man daraus p-Amidobenzophenon (Benzoanilin)

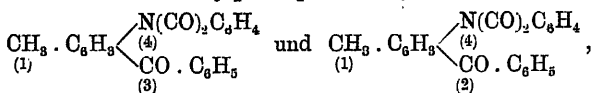


welches sich nach theilweiser Verdunstung des Alkohols und Verdünnung mit Wasser abscheidet, während das phtalsäure Kalium  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})_2$  gelöst bleibt. Reinigung durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist.

*Frölich*, B. 17, 2679. Phtal-o-Toluid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  und Phtal-m-Toluid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  lassen sich in der angegebenen Weise nicht benzoyliren, wohl aber das Phtal-p-Toluid

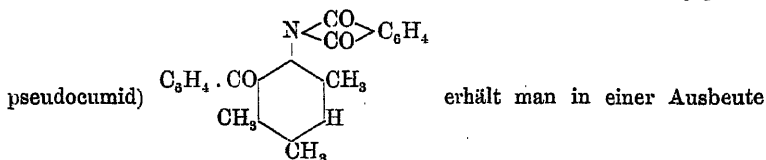


welches zwei isomere Benzoylphtal-p-Toluide,

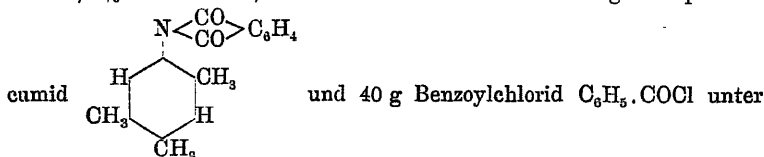


liefert.

Fröhlich, \*B. 17, 1808. Phtalbenzopseudocumid (Benzoylphtal-



von 33,3% der Theorie, wenn man ein Gemisch aus 75 g Phtalpseudo-

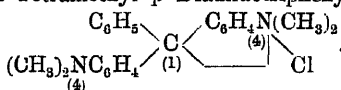


allmählichem Zusatz einiger Gramm Chlorzink 8 Stunden lang auf 175° bis 180° erhitzt und die Schmelze aus Eisessig umkrystallisiert.

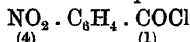
Higgin, B. 12, 679; 15, 1451 R. Aus Benzanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Benzoylchlorid p-Benzoylbenzanilid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Krafft, Auger, B. 19, 2987. Hexyl-p-dimethylamidophenylketon  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  neben einer nicht definirten Base aus Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Heptylchlorid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COCl}$ .

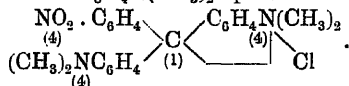
O. Fischer, B. 10, 958. E. und O. Fischer, B. 12, 797. Beim Erwärmen von Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  (1 Thl.) und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2 Thle.) mit Chlorzink ( $\frac{1}{2}$  Thl.) auf dem Wasserbade entsteht ausser p-Dimethylamidobenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und anderen Substanzen unter Absorption von Luftsauerstoff Malachitgrün (HCl-Salz des Tetramethyl-p-Diamidotriphenylcarbinols)



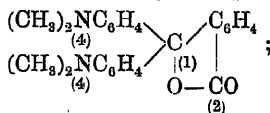
S. 800. Aehnlich bildet sich aus p-Nitrobenzoylchlorid



und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  p-Nitrobittermandelölgrün (p-Nitromalachitgrün)

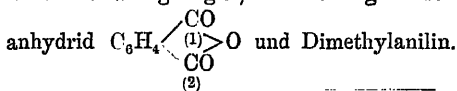


O. Fischer, A. 206, 103. Aus Phtalylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$  und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Dimethylanilinphtalein

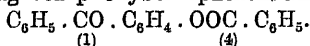




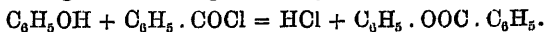
Ausbeute weniger gut, Darstellung umständlicher als aus Phtalsäureanhydrid



Döbner, Stackmann, B. 9, 1918; 10, 1968; 11, 2268. Döbner, \*A. 210, 249. Darstellung von p-Oxybenzophenonbenzoat



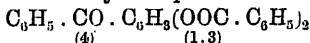
Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (1 Mol., 30 g) wird in einem Kolben mit Benzoylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  (1 Mol., 45 g) erwärmt bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, wobei sich glatt Phenylbenzoat bildet:



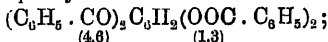
Sobald die Umsetzung vollendet ist, wird abermals Benzoylchlorid (1 Mol., 45 g) zugesetzt und auf  $180^\circ$  erwärmt; auf Zusatz einer Messerspitze voll trockenen gepulverten Chlorzinks beginnt eine lebhafte Salzsäureabspaltung; wenn nach mehrstündigem Erwärmen unter gelegentlichem Zusätze von etwas Chlorzink hierdurch keine Reaktion mehr hervorgerufen wird, so giesst man die Masse in Alkohol, worauf sich alsbald Blättchen von p-Oxybenzophenonbenzoat abscheiden, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden.

A. 210, 255. Phenylacetat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_3$  wird durch Benzoylchlorid zuerst in Phenylbenzoat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  verwandelt und dann im Kerne benzoyliert.

S. 256. Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen erhält man aus Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und Benzoylchlorid in befriedigender Ausbeute ein Gemisch aus m-Dioxybenzophenonbenzoat



und m-Dioxyphenyldiphenyldiketonbenzoat

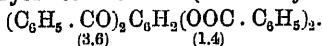


bei höherer Temperatur überwiegt das Diketon, bei niedrigerer das Monoketon.

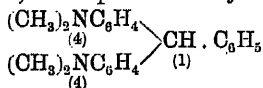
S. 260. Analog aus Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  o-Dioxybenzophenonbenzoat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

(4) (1.2)

S. 263. Aus Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  lässt sich kein Monoketon erhalten; es treten sofort zwei Benzoylreste ein unter Bildung von p-Dioxyphenyldiphenyldiketonbenzoat (Dibenzohydrochinonbenzoat)

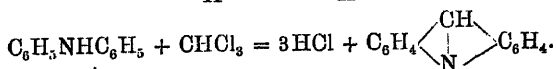
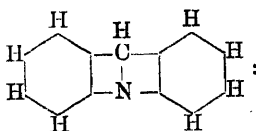


O. Fischer, A. 206, 136. p-Tetramethyldiamidotriphenylmethan



entsteht beim Erwärmen eines Gemisches aus Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Benzylidenchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$  und Chlorzink auf dem Wasserbade.

*O. Fischer, Körner, B. 17, 102. Bernthsen, A. 224, 10.* Aus Chloroform (1 Thl.), Diphenylamin (1 Thl.), Chlorzink (1 Thl.) und Zinkoxyd ( $\frac{1}{2}$  Thl.) im Rohr bei  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$  in befriedigender Ausbeute (etwa 10% des Diphenylamins) Akridin



Aluminiumchlorid bewirkt die gleiche Umsetzung wie Chlorzink.

## VII.

### Synthesen durch Abspaltung von Wasser.

Die aussergewöhnlich zahlreichen und wichtigen Synthesen durch Wasserabspaltung, welche die Mehrzahl der gewöhnlich als Kondensationen bezeichneten Reaktionen umfassen, finden sich in folgenden Kapiteln besprochen:

- I. Wasserabspaltung aus Alkoholen.
- II. Wasserabspaltung aus Aldehyden.
- III. Wasserabspaltung aus Ketonen.
- IV. Wasserabspaltung aus Säuren.
- V. Wasserabspaltung aus Säureanhydriden.

Substanzen mit mehreren charakteristischen Gruppen finden sich bei derjenigen Körperklasse eingereiht, wohin die bei der betreffenden Synthese in Reaktion tretende Gruppe sie verweist; so sind beispielsweise Ketoncarbonsäuren abgehandelt bei den Ketonen, wenn ihr Carbonyl, bei den Säuren, wenn ihr Carboxyl an der Umsetzung Theil nimmt.

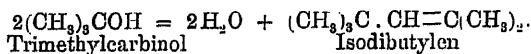
Abspaltung von Alkohol aus Estern wird als gleichwerthig betrachtet mit Wasserabspaltung aus Säuren.

Der Ausdruck: Wasserabspaltung aus „A“ mit „B“ ist stets so zu verstehen, dass „A“ die Substanz bezeichnet, welche Sauerstoff oder Hydroxyl, „B“ diejenige, welche Wasserstoff für die Bildung von Wasser liefert.

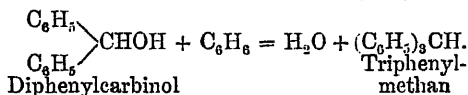
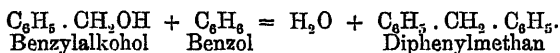
#### I. Kondensationen von Alkoholen.

Wasserabspaltung erfolgt:

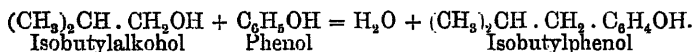
- 1. Aus Alkoholen für sich:



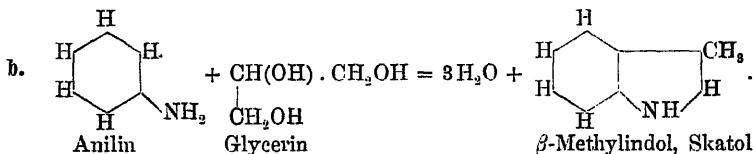
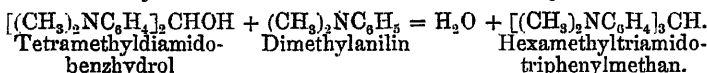
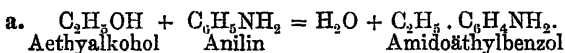
## 2. Aus Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen:



## 3. Aus Alkoholen mit Phenolen:



## 4. Aus Alkoholen mit Aminen:

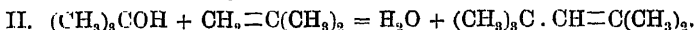
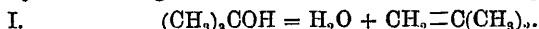


## 1. Wasserabspaltung aus Alkoholen für sich unter Verknüpfung zweier Kohlenstoffkerne.

Es gehören hierher keine allgemeinen Reaktionen, sondern nur vereinzelte Fälle.

*Butlerow*, \*A. 189, 48. Darstellung von Isodibutylen  
 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

aus Trimethylcarbinol durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure; die Synthese erfolgt im Sinne nachstehender Gleichungen:



*Malbot, Gentil*, B. 22, R 402. Verhalten des Isobutylalkohols  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

gegen Chlorzink mit oder ohne Zusatz von Chlorwasserstoff oder Isobutylchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ; Bildung von Butan  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , Butylen  $\text{C}_4\text{H}_8$ , Trimethylmethan  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ , Isodibutylen  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und Isotributylen  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ .

*Breuer, Zincke*, B. 11, 1404. Aus Styrolenalkohol



entsteht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$  = ? Diphenylbutin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

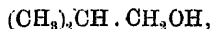
## 2. Wasserabspaltung aus Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen.

Alkohole kondensieren sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wobei für primäre Alkohole concentrirte Schwefelsäure, seltener Chlorzink oder Zinntetrachlorid, für sekundäre Alkohole Phosphorpentoxyd Anwendung findet. Alkohole mit hohem Molekulargewichte eignen sich besser als solche mit niedrigem; der Eintritt des Alkylrestes erfolgt zu bereits vorhandenen Seitenketten, wie zu erwarten, in Parastellung, oder, falls diese schon besetzt ist, in Orthostellung. Das Verfahren wird als Darstellungsmethode gebraucht, namentlich für Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethanreihe. Die ersten Synthesen auf diesem Wege wurden ausgeführt von V. MEYER und WURSTER (Diphenylmethan aus Benzylalkohol und Benzol, 1873), und von SCHRANK und HEMILIAN (Triphenylmethan aus Benzhydrol und Benzol, 1874).

*Goldschmidt*, B. 15, 1068. Ein Gemisch von Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  liefert beim Erhitzen mit Chlorzink nur Spuren von Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

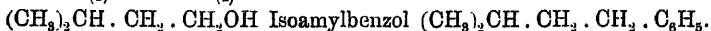
S. 1067. Wenig günstiger verläuft die Bildung von Aethylbenzol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  aus Aethylalkohol und Benzol.

S. 1066; 1425. Isobutylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entsteht in befriedigender Ausbeute, wenn ein Gemisch aus Isobutylalkohol



Benzol und Chlorzink im Einschmelzrohr recht rasch auf  $300^\circ$  erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten wird; nebenbei etwas Diisobutylbenzol und noch höher substituirte Butylbenzole. Langsames Anwärmen liefert überwiegend Kondensationsprodukte des Isobutylalkohols.

S. 1067. Analog aus Toluol und Isobutylalkohol p-Methylisobutylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und aus Benzol und Isoamylalkohol



*F. Meyer, Wurster*, B. 6, 963. Durch Kondensation von Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und Benzol mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute Diphenylmethan



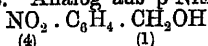
*Becker*, \*B. 15, 209. 1 Thl. m-Nitrobenzylalkohol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

wird in 10 Thln. Benzol gelöst, und diese Lösung unter guter Kühlung und stetem Umschütteln in 20 Thle. Schwefelsäurehydrat eingetragen; nach Beendigung der Reaktion wird die Schwefelsäure abgehoben, und die Benzollösung mit Wasser gewaschen und destillirt, wobei das m-Nitro-

diphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  als Rückstand hinterbleibt; Ausbeute: 75% der berechneten Menge; etwas Dinitrodibenzylbenzol  
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$

als Nebenprodukt.

Basler, \*B. 16, 2716. Analog aus p-Nitrobenzylalkohol



und Benzol p-Nitrodiphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  neben etwas  
Dinitrodibenzylbenzol  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_4$ .

Peter, \*B. 17, 1346. Aus Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  mit Zimmetetrachlorid oder besser mit in Eisessig gelöster Schwefelsäure in befriedigender Ausbeute Phenylthienylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ .

Hemilian (Schränk), B. 7, 1204. Eine Lösung von Benzhydrol (Diphenylcarbinol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  in Benzol, mit Phosphorpentoxyd im Rohr vier Stunden lang auf  $130^\circ$ – $140^\circ$  erhitzt, liefert 50% des Hydrols an Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ .

Hemilian, B. 7, 1209. E. und O. Fischer, A. 194, 263. Beim Kochen einer Lösung von Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  in Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit Phosphorpentoxyd entsteht ein Gemisch stellungsisomerer Diphenyltolylmethane, worunter Diphenyl-p-Tolylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

E. und O. Fischer, A. 194, 265. Diphenyl-p-Tolylmethan  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

aus Phenyl-p-Tolylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  und Benzol mit Phosphorpentoxyd bei  $130^\circ$ – $150^\circ$ .

Hemilian, B. 16, 2360. Diphenyl-p-Xylylmethan  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$

durch Kochen einer Lösung von Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  in p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  mit Phosphorpentoxyd am Rückflusskühler.

Hemilian, B. 19, 3061. Analog aus m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  Diphenyl-m-Xylylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ .

Ells, \*J. pr. 35, 476. Analog aus Phenyl-p-Xylylcarbinol  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$

und p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  Phenyl-di-p-Xylylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]$ ; 50%–60% der theoretischen Ausbeute.

S. 485. Den nämlichen Kohlenwasserstoff aus Di-p-Xylylcarbinol  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CHOH}$  und Benzol im Rohr bei  $140^\circ$ .

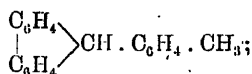
S. 484. Tri-p-Xylylmethan  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{CH}$  durch vierstündiges Kochen eines Gemisches aus gleichen Theilen Di-p-Xylylcarbinol  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CHOH}$ ,

p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  und Phosphorpentoxyd am Rückflusskühler.

\*S. 498. 35% der berechneten Menge an Phenyl-p-Xylol-p-Cymylmethan  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (CH}_3)_2 \text{ (CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ \text{(1)} \quad \text{(2)} \quad \text{(5)} \end{matrix}$  beim fünfstündigen Kochen eines Gemisches aus Phenyl-p-Cymylcarbinol (3 Thle.)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (CH}_3)_2 \text{ (C}_6\text{H}_7)_2$ , p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4 \text{ (CH}_3)_2$  (3 Thle.) und Phosphorpentoxyd (2 Thle.).

*Lehne*, B. 13, 358. Aus Benzhydrol  $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  und Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  bei 140°—145° Diphenylnaphtylmethan  $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ ; dieser Kohlenwasserstoff lässt sich nicht darstellen aus  $\alpha$ -Naphtylphenylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  und Benzol, weil das Carbinol für sich Kondensationsprodukte liefert. Statt Phosphorpentoxyd lässt sich auch, jedoch unvortheilhaft, Schwefelsäure als Kondensationsmittel anwenden: *Hemilian*, B. 13, 678.

*Hemilian*, B. 11, 202. Aus Fluorenalkohol  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{(1)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{(2)} \end{matrix}$  und Benzol mit Phosphorpentoxyd im Rohr bei 140°—150° Diphenylenphenylmethan (Phenylfluoren)  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{(1)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{(2)} \end{matrix}$ ; durch Kochen am Rückflusskühler aus Fluorenalkohol und Toluol Diphenyltolylmethan



in beiden Fällen verläuft die Reaktion weniger glatt, als mit Benzhydrol, und die Ausbeuten verschlechtern sich noch mehr bei Verwendung von Schwefelsäure statt Phosphorsäureanhydrid.

*Levi*, B. 19, 1624. Aus Benzhydrol  $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  und Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  mit Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch unter Luftabschluss, Diphenylthienylmethan  $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ .

### 3. Wasserabspaltung aus Alkoholen mit Phenolen.

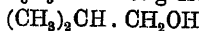
Als Kondensationsmittel dienen Chlorzink, Chlormagnesium, Schwefelsäure und saure schwefelsaure Alkalien. Die Versuche beschränken sich bisher auf primäre Alkohole, wovon die Anfangsglieder der Reihe nur ganz unvollkommen sich umsetzen.

Den Orientierungsregeln entsprechend ist die Parastellung zum Phenolhydroxyl der bevorzugte Platz für die Anlagerung des Alkyls.

*Auer*, B. 17, 670. Ein Gemisch von Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Chlorzink liefert beim Erwärmen unter massenhafter Entwicklung von Methylchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}$  an fassbaren Produkten nur etwas Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ .

Mit Aethylalkohol erhält man unter den gleichen Umständen eine mittelmässige Ausbeute an p-Aethylphenol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und p-Aethylphenetol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ .

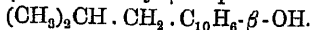
*Liebmann*, \*B. 14, 1842; \*15, 150, 1990. *Studer*, A. 211, 243. Eine Lösung von 100 g Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  in 80 g Isobutylalkohol



wird mit 240 g geschmolzenem Chlorzink rasch auf 180° erwärmt, worauf man die Wärmezufuhr mässigt. Die Reaktion ist, auch bei Verwendung grösserer Mengen, in etwa 45 Minuten beendet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gewaschen, und der Rückstand destillirt; zwischen 220° bis 250° geht das p-Isobutylphenol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  über und wird durch nochmalige Destillation oder Krystallisation aus wässerigem Weingeist rein gewonnen; 100 g Phenol liefern durchschnittlich 105 g Isobutylphenol.

*Liebmann*, \*B. 15, 151. Analog, aber weniger glatt vollzieht sich mit Isoamylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  die Bildung des p-Isoamylphenols  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ; Ausbeute etwa 50% des angewandten Phenols.

*Studer*, A. 211, 247. Ebenso aus Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und  $\beta$ -Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-OH}$  Isobutyl- $\beta$ -Naphtol



*Mazzara*, B. 16, 792 R. Mit wasserfreiem Chlormagnesium aus m-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und n-Propylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  n-Propyl-

m-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ; analog aus Isopropylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$

und m-Kresol Isopropyl-m-Kresol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  neben Diisopropyl-

m-Kresol  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ . Ausbeuten gering.

*Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*, B. 16, 2541 P. Verwendung von sauren schwefelsauren Alkalien zur Kondensation von Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol mit Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Nitrophenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ , Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , Gallussäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ .

*Paternò, Fileti*, \*J. 1875, 438. p-Benzylphenol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  aus Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und Phenol in Eisessiglösung mit Schwefelsäurehydrat.

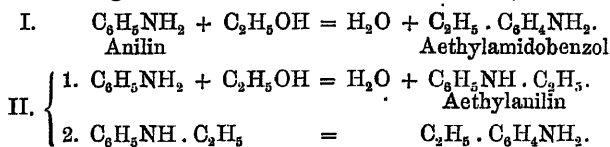
*Liebmann*, B. 15, 152. Die nämliche Substanz bei Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel; heftige Reaktion, unbefriedigende Ausbeute.



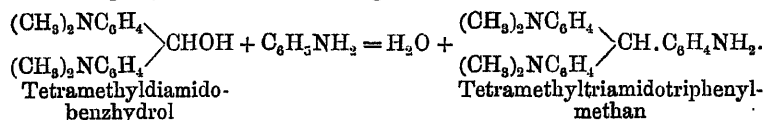
#### 4. Wasserabspaltung aus Alkoholen mit aromatischen Aminen.

##### a.

Ähnlich wie mit Phenolen kondensieren sich primäre und sekundäre Alkohole auch mit aromatischen Aminen. Bei Fettalkoholen ist es erforderlich, mit Chlorzink auf Temperaturen oberhalb 200° zu erhitzen, und es erscheint deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Methode in das Gebiet der HOFMANN'schen Aminsynthese fällt, indem das ursprünglich in die Amidogruppe eingetretene Alkyl in der Hitze in den Kern wandert. Siehe Bd. I, 177. Eine Entscheidung, ob die Umsetzung nach Schema I oder II verläuft, steht noch aus.



Besonders leicht erfolgt die Reaktion mit Benzhydrol und seinen Amidoderivaten; es genügt, in Gegenwart von verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zu erwärmen, und hier entspricht der Vorgang unzweifelhaft folgender Gleichung:



Da das Verfahren leicht ausführbar ist und befriedigende Ausbeute liefert, eignet es sich als Darstellungsmethode, auch für technische Zwecke.

Die Alkylreste treten zur Amidogruppe in Para- oder Orthostellung.

*Benz*, B. 15, 1646. Beim Erhitzen eines gleichmolekularen Gemisches von Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  und Aethylalkohol mit sehr viel Chlorzink auf 280° erhält man 40%—50% des Anilins an p-Amidoäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Aether  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  reagiert analog, nur weniger glatt.

Auf gleiche Weise entsteht aus o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  Amidomethyläthylbenzol  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

*Louis*, B. 16, 105. p-Amidopropylbenzol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  durch 7—8stündiges Erhitzen eines gleichmolekularen Gemenges von

Anilin, n-Propylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und Chlorzink auf  $260^\circ$  im Einschmelzrohr; die Reaktionsmasse wird in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt, die ausgefallte Base destilliert und die zwischen  $215^\circ$ — $240^\circ$  siedende Fraktion in das schwefelsaure Salz verwandelt, welches man durch Umkrystallisiren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser reinigt; Ausbeute befriedigend.

S. 111. Auf gleichem Wege aus Anilin und Isopropylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  höchstens 25% des angewandten Anilins an p-Amidoisopropylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

S. 114. Ebenso mit Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  in befriedigender Ausbeute p-Amidoisobutylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

*Calm*, B. 15, 1642. Auf dem gleichen Wege mit Isoamylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  p-Amidoisoamylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

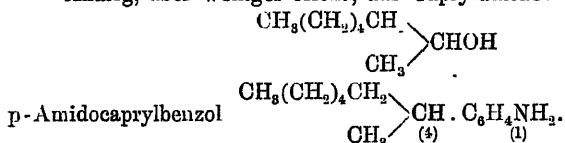
Die Thatsache, dass Isobutylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  beim Erhitzen mit Chlorzink sich nicht in Amidoisobutylbenzol



verwandelt, spricht gegen die Annahme einer ursprünglichen Butylierung der Amidogruppe und nachherigen Umlagerung im Sinne der *Hofmann*-schen Aminsynthese.

*Beran*, B. 18, 132. Aus n-Oktylalkohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$  und Chlorzinkanilin (2 Mol. Chlorzink auf 1 Mol. Anilin) durch 8stündiges Erhitzen auf  $270^\circ$ — $280^\circ$  p-Amidooktylbenzol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ; aus o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  entsprechend Amidomethyloktylbenzol  $(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ .

Analog, aber weniger leicht, aus Caprylalkohol



p-Amidocaprylbenzol

*O. Fischer*, A. 206, 113. Aus Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Chlorzink bei  $150^\circ$  p-Dimethylamidodiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

*O. Fischer, Roser*, B. 13, 674; \*A. 206, 155. *O. Fischer, Fränkel*, A. 241, 362. Ein Gemisch aus Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  (10 Thle.), salzsaurem Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (7 Thle.) und Chlorzink (8—10 Thle.) wird 15—20 Stunden bei  $140^\circ$ — $150^\circ$  digerirt, das Produkt mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Aether etwas unverändertes Benzhydrol und harzartige Beimengung entzogen; es hinterbleibt das schwerlösliche, gut krystallisirende schwefelsaure Salz des o-Amidotriphenylmethans  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

B. 11, 951. A. 206, 113. Aus Benzhydrol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit Phosphorpentoxyd bei  $150^\circ$  o-Dimethylamidotriphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

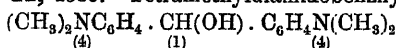
*Badische Anilin- und Sodafabrik*, B. 17, P 244. Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe durch Kondensation von tetra-

alkylieren Diamidobenzhydrolen  $(\text{Alk})_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Alk})_2$  mit aromatischen Aminen wie Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , Methylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ , Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Methyldiphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ ,  $\alpha$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\alpha\text{-NH}_2$ , Dimethylnaphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$  u. s. w. in Gegenwart von Salzsäure.

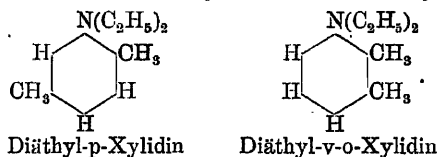
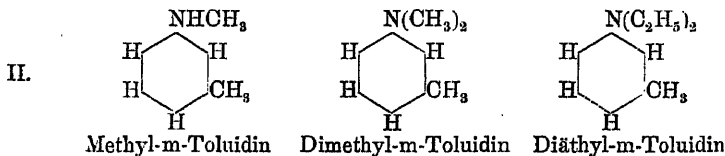
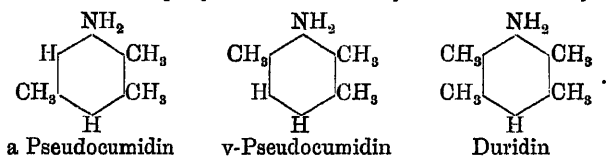
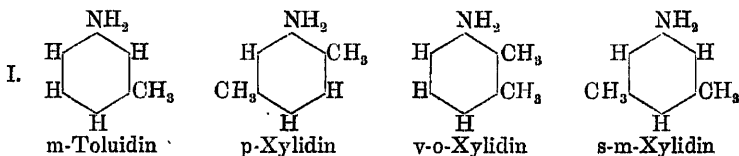
Nathanson, Müller, B. 22, 1805. Tetramethyldiamidobenzhydrol  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wird in Salzsäure (12 Thle. Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 und 100 Thln. Wasser) gelöst, mit salzsaurem Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  (10 Thle.) versetzt und 4–5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Zusatz von Natronlauge, Abtreiben des überschüssigen Anilins mit Dampf und Umkrystallisiren des erstarrten Rückstandes aus verdünntem Weingeist erhält man reines Tetramethyltri-

amidotriphenylmethan  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ . Siehe auch: Nathanson, Müller, \*B. 22, 1885; \*1889; 1891.

Nölting, B. 22, 2580. Tetramethyldiamidobenzhydrol

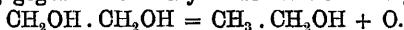


liefert leicht und glatt Leukobasen der Triphenylmethanreihe, wenn das salzsaure Salz des Hydrols mit den salzsauren Salzen der nachstehenden Amine in concentrirter wässriger Lösung auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt wird:

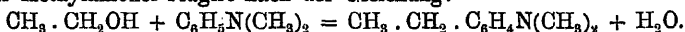


III. m-Chloranilin  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , m-Bromanilin  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , m-Jodanilin  $\text{JC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .  
 (3) (1) (3) (1)

Heumann, Wiernik, B. 20, 2421. Beim Erhitzen von Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Glykol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  mit Chlorzink auf  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  entstehen p-Dimethylamidophenyläthan (p-Dimethylamidoäthylbenzol)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Hexamethylparaleukanilin (Leukomethylviolett)  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{CH}$ . Für den Verlauf der Umsetzung wird folgende Erklärung gegeben: Aus Glykol bildet sich Aethylalkohol:

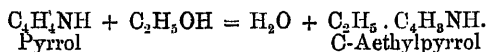


Der Aethylalkohol reagirt nach der Gleichung:



Der Sauerstoff oxydirt in bekannter Weise einen Theil des Dimethylanilins zu Hexamethylparaleukanilin.

In den Kohlenstoffkern des Pyrrols lassen sich Alkylreste in der Weise einführen, dass ein Gemisch der Dämpfe von Alkoholen der Fettreihe und von Pyrrol über Zinkstaub geleitet wird, welcher in einem Rohr auf  $270^\circ$ — $280^\circ$  erhitzt ist:

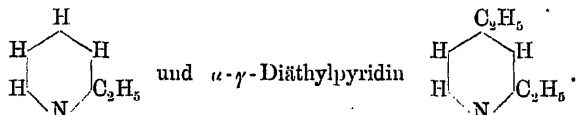


Es entstehen Mono-, Di- und Trialkylpyrrole, wovon die letzteren ihre Bildung vielleicht aldehydartigen Kondensationsprodukten verdanken, welche beim Ueberleiten von Alkohol-dämpfen über erhitzten Zinkstaub in beträchtlicher Menge auftreten. Die Rolle des Zinkstaubs ist noch unaufgeklärt; jedenfalls wirkt er nicht bloß als Wärmeüberträger. Die bis jetzt vorliegenden Versuche erlauben noch kein Urtheil über den Werth der Methode.

Dennstedt, \*B. 23, 2562. Aus Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$  und Aethylalkohol C-Aethylpyrrol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$ , C-Diäthylpyrrol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$  und C-Triäthylpyrrol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$ .

S. 2568. Vorläufige Versuche über die Methylierung des Pyrrols mittels Methylalkohol.

S. 2570. Aus Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  und Aethylalkohol bilden sich nur geringe Mengen von  $\alpha$ -Aethylpyridin



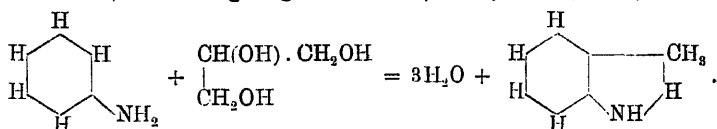
S. 2570. Piperidin  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$  liefert unter den gleichen Umständen neben beträchtlichen Mengen von N-Aethylpiperidin  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NC}_2\text{H}_5$  ein Gemisch von Diäthylpiperidinen.

S. 2570. Aus Anilin  $C_6H_5NH_2$  entsteht mit Methyl- bzw. Aethylalkohol ausser beträchtlichen Mengen von Methyl- bzw. Aethylanilin  $C_6H_5NHCH_3$  bzw.  $C_6H_5NHC_2H_5$  nur Benzonitril  $C_6H_5 \cdot CN$ , aber keine Toluidine  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$ , Xylidine  $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$  oder ähnliche Basen. Vergleiche auch Bd. I, 181.

## b.

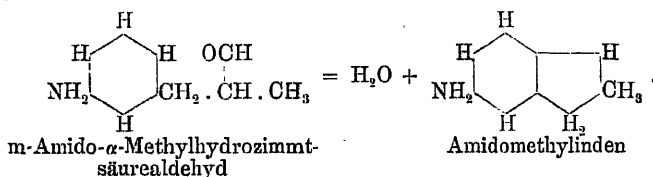
Die Kondensation von Glycerin mit aromatischen Aminen zu Abkömmlingen des Indols ist bisher erst in einem einzigen Falle und auch hier nur in unvollkommener Weise gelungen.

O. Fischer, German, B. 16, 710. Chlorzinkanilin, mit Glycerin auf  $240^\circ$  erhitzt, liefert in geringer Ausbeute  $\beta$ -Methylindol (Skatol):

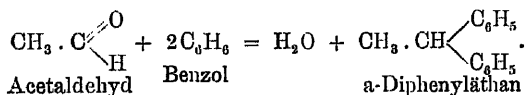


## II. Wasserabspaltung aus Aldehyden.

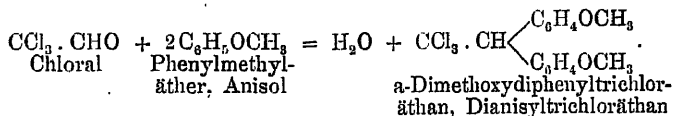
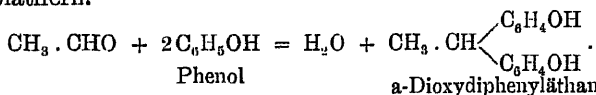
1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Aldehyden —  
Synthese von Abkömmlingen des Indens.



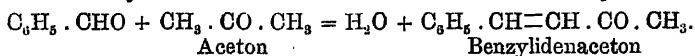
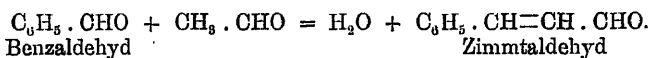
2. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen.



3. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Phenolen und Phenoläthern.

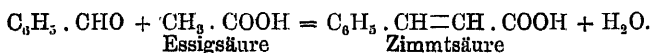


#### 4. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Aldehyden und Ketonen.



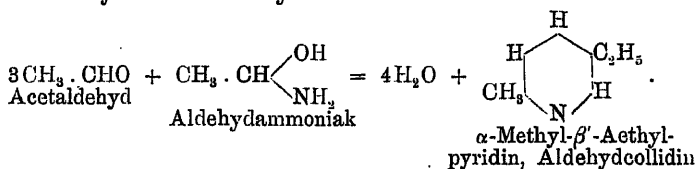
Die hierher gehörigen Synthesen finden sich besprochen in Bd. I, 253—265, Synthesen durch Addition.

#### 5. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Carbonsäuren — PERKIN'sche Reaktion.

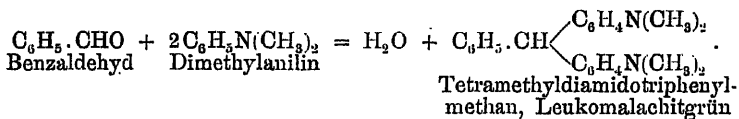


Nachweislich ist auch hier die Abspaltung von Wasser ein sekundärer Vorgang; das Gebiet findet sich behandelt in Bd. I, 215—252, Synthesen durch Addition.

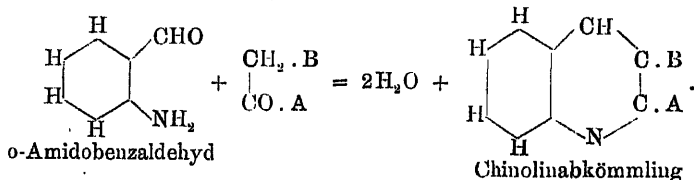
#### 6. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Ammoniak, aus Aldehydammoniaken und aus Aldehyden mit Aldehydammoniaken — Synthese von Pyridinen.



#### 7. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit aromatischen Aminen — Synthese von Leukomalachitgrün und Analoga.

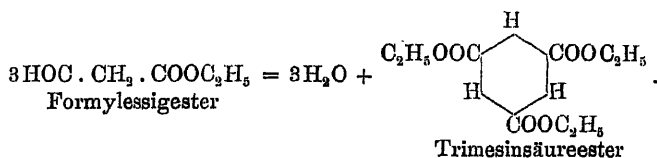
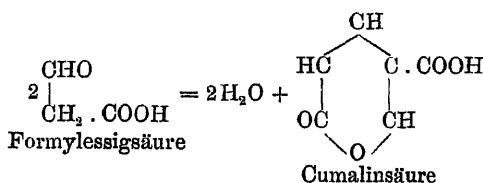
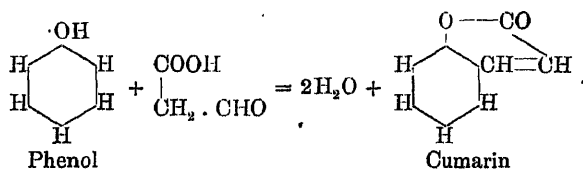


#### 8. Wasserabspaltung aus Amidoaldehyden mit Aldehyden, Ketonen, Ketoncarbonsäuren und Malonsäure — Synthese von Chinolinabkömmlingen.

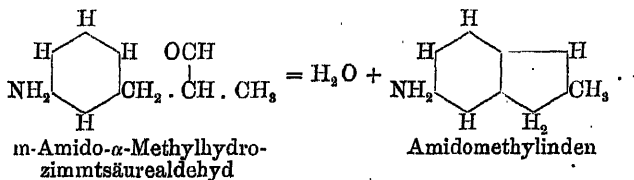
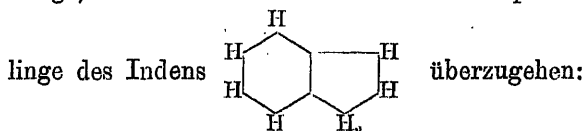


## 9. Wasserabspaltung aus Aldehydcarbonsäuren.

## I. Kondensation mehrerer Moleküle Formylessigsäure.

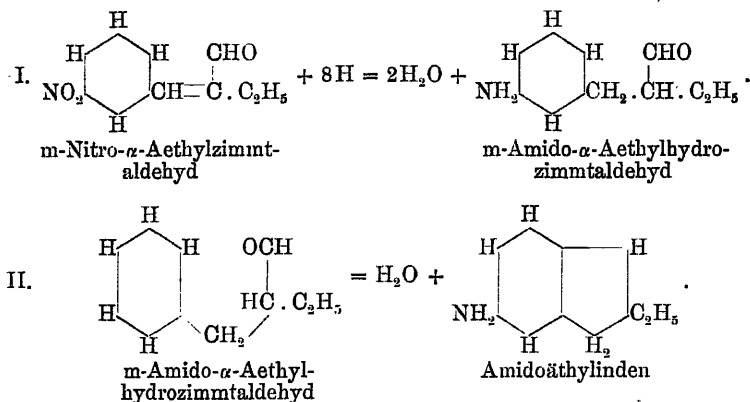
II. Kondensation von Formylessigsäure mit Phenolen —  
Synthese von Cumarinen.1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Aldehyden  
— Synthese von Indenabkömmlingen.

Manche Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe sind befähigt, unter intramolekularer Wasserabspaltung in Abkömmlinge des Indens



Bei allen bisher bekannt gewordenen Beispielen dieser Ringschliessung ging man aus von substituierten Aldehyden

der Zimmtsäurereihe, welche beim Behandeln mit Reduktionsmitteln zunächst Wasserstoff addirten, also in die entsprechenden Hydrozimmtsäurealdehyde sich verwandelten und darauf in der nämlichen Operation sogleich unter Wasseraustritt zu Indenderivaten sich kondensirten:



Um Aldehyde von der Formel  $\text{C}_6\text{H} \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$  zur Inden-

bildung geeignet zu machen, ist die Erfüllung ganz bestimmter Bedingungen nöthig; die Aldehyde müssen gleichzeitig

a. eine Seitenkette in  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe enthalten;

b. gesättigt sein oder beim Kondensationsverfahren zugleich gesättigt werden;

c. im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten.

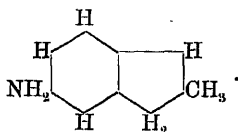
(Zu ähnlichen Kondensationen sind auch eine Reihe von Ketonen, Ketoncarbonsäuren und Säuren der Zimmtsäure- und Hydrozimmtsäurereihe befähigt; siehe hierüber: Synthesen durch Wasserabspaltung aus Ketonen und Synth. durch Wasserabspaltung aus Säuren.)

v. Miller, Rohde, B. 22, 1830. Zusammenstellung der Bedingungen, welche die Bildung von Indenderivaten aus Aldehyden von der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{CHO}$  ermöglichen.

v. Miller, Kinkel, B. 19, 1249. Aus m-Nitro- $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$   
 (3) (1)

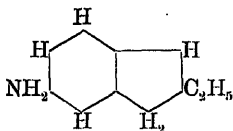


durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure Amidomethylinden



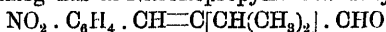
v. Miller, Rohde, \*B. 22, 1839. 15 g m-Nitro- $\alpha$ -Aethylzimmtaldehyd  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHO}$   
 (3) (1)

übergiesst man mit 150 g Alkohol und trägt hierauf 60 g Zinn und 80 g rauchende Salzsäure ein. Die gelbe Lösung erhitzt sich, verfärbt sich zunächst in Roth, dann beim Erwärmen auf dem Wasserbade in ein prachtvolles Grün, wird nach etwa zwei Stunden missfarbig und nach 20 Stunden hellorangeroth, womit die Reaktion beendet ist. Man destillirt jetzt den Alkohol ab, übersättigt die Flüssigkeit mit Natronlauge und treibt aus dem zinnhaltigen Niederschlage durch einen Dampfstrom das im Kühler sofort auskrystallisirende Amidoäthylinden

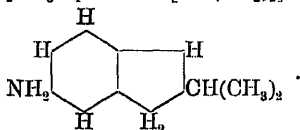


ab. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, das gewonnene Oel in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das auskrystallisirte Sulfat aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallirt, und durch Zersetzung mit Natronlauge und Dampfdestillation ein weiterer Antheil von Amidoäthylinden erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt 5,5 g.

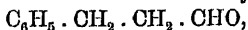
S. 1841. Analog aus m-Nitroisopropylzimmtaldehyd



Amidoisopropylinden



S. 1842. Keine Indenderivate liefern: Hydrozimmtaldehyd

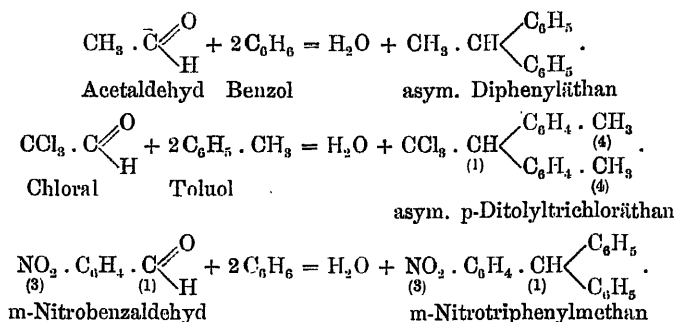


m-Chlorhydrozimmtaldehyd  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ ,  $\alpha$ -Methylhydro-

zimmtaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$  und m-Chlor- $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ .

## 2. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe setzen sich zu je 2 Mol. mit 1 Mol. eines Aldehydes um unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser:



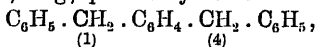
Als Kondensationsmittel dient fast ausschliesslich concentrirte Schwefelsäure, deren Wirkung je nach Bedarf durch Zusatz von Eisessig gemässigt oder von Schwefelsäureanhydrid verstärkt werden kann. Aldehyde der Fettreihe reagiren leichter als solche der aromatischen Reihe. Mit Vortheil lassen sich statt der einfachen Aldehyde ihre Polymerisationsprodukte (Trioxymethylen, Paraldehyd) oder die Aether und Ester der entsprechenden Glycole (Methylal, Methylendiacetat, Acetal) verwenden. Substituirte Aldehyde (Chloral, Nitrobenzaldehyd) reagiren ebenso gut oder besser als die Stammsubstanzen. Bei Monohalogenkohlenwasserstoffen ist die Kondensationsfähigkeit vermindert, bei Nitrokohlenwasserstoffen verschwunden.

Die Ausführung der Synthese ist sehr einfach: Kohlenwasserstoff und Aldehyd werden im Verhältniss von 2 Mol. auf 1 Mol. gemischt; gewöhnlich, bei festem Ausgangsmaterial immer, giebt man als Lösungsmittel Eisessig, oder, wenn die Kondensation schwierig erfolgt, Chloroform zu; dann wird unter stetem Umschütteln concentrirte oder rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen, eine Bedingung, welche durch allmähliches Zugiessen der Säure und durch Kühlung leicht einzuhalten ist. Nach Beendigung der Reaktion, was man meist daran erkennt, dass weiterer Zusatz von Schwefelsäure keine Erwärmung mehr hervorruft, wird das Produkt in viel kaltes Wasser eingegossen, gründlich ausgewaschen, und die in Wasser unlösliche Masse aus Alkohol, Aether oder Benzol umkrystallisirt.

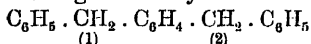
Gewöhnlich sind die Ausbeuten sehr gut — 60%—90% der berechneten Menge — und dieser Umstand, vereint mit

der bequemen Ausführung und der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials macht die Methode sehr werthvoll für die Darstellung einer Reihe von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Entdeckt wurde das Verfahren durch **BAEYER** im Jahre 1872.

*Baeyer*, B. 5, 1097. \*6, 221. Darstellung von Diphenylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : Ein Gemisch von Methylal  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$  (40 g), Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  (120 g) und Eisessig (400 g) wird mit einem Gemenge aus gleichen Raumtheilen Eisessig und Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen; dann werden unter guter Kühlung in kleinen Portionen 2 Kilo Schwefelsäure eingetragen, nach einigen Stunden das Ganze in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und fraktionirt destillirt. Man erhält: Diphenylmethan, 15 g; p-Dibenzylbenzol



10 g und daneben sehr wenig o-Dibenzylbenzol

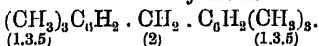


und höher siedende Kohlenwasserstoffe, wie sie auch durch Kondensation von Diphenylmethan und Methylal entstehen.

*Weiler*, \*B. 7, 1181. p-Ditolylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  aus Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  mit Schwefelsäure.

*Baeyer*, \*B. 5, 1098. Methylendiacetat  $\text{CH}_3(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2$  (1 Thl.) und Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  (1 Thl.), gelöst in 10 Thln. Eisessig, werden

unter guter Kühlung mit einem Gemisch aus 10 Thln. Eisessig und dem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden sich selbst überlassen; nach 24 Stunden wird in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Auszuges krystallisirt in guter Ausbeute Dimesitylmethan



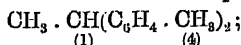
*Grabowski*, B. 7, 1605. Eine Lösung von Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Methylal  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$  in Chloroform liefert mit Schwefelsäure Dinaphtylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ .

*Weiler*, \*B. 7, 1188. Aus einer Lösung von Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  in Chloroform mit Schwefelsäure Bidiphenylmethan (Diphenylphenylmethan)  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Weiler*, \*B. 7, 1188. Ein Gemisch aus Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  (3 g) und Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (10 g), bei 0° mit 25 g Schwefelsäure versetzt, liefert ω-Dichlorditolylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ .

*Baeyer*, B. 7, 1190. Aus Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  und Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  α-Diphenyläthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*O. Fischer*, \*B. 7, 1193. Aus Paraldehyd und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  30%—40% der theoretischen Ausbeute an α-p-Ditolyläthan



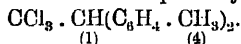
daneben in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}$ .

*Baeyer*, B. 6, 223. Aus Dichloracetal  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und Benzol α-Diphenyldichloräthan  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Baeyer*, \*B. 5, 1098. Ein Gemisch von Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  oder Chloralhydrat  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  (1 Mol.) und Benzol (2 Mol.) wird mit dem gleichen Volum Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt und gelegentlich gekühlt; wenn keine weitere Selbsterwärmung eintritt, wird die aufschwimmende blaue Schicht abgegossen und nochmals mit dem gleichen Volum Schwefelsäure behandelt, dann in Wasser eingetragen, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute an  $\alpha$ -Diphenyltrichloräthan  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  erreicht fast die theoretische. (Technisch reines Benzol reagiert leichter und gleichmässiger als vollkommen reines: *Ells*.)

*Goldschmidt*, \*B. 6, 985. Ebenso aus Bromal  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHO}$  und Benzol  $\alpha$ -Diphenyltribromäthan  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

*Kerl, O. Fischer*, B. 7, 1191. Analog aus Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  in guter Ausbeute  $\alpha$ -p-Ditolyltrichloräthan



*Ells, Förster*, J. pr. 39, 300. B. 22, R 335. Auf dieselbe Weise aus Chloralhydrat  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  und m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  bzw. p-Xylol

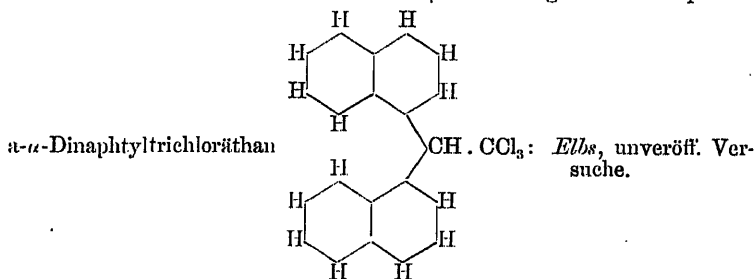
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$   $\alpha$ -Di-m-Xyloltrichloräthan  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$  bzw.  $\alpha$ -Di-p-Xyloltrichloräthan  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$

(1) (2.5) (2.4) (2.4)

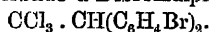
*Ells*, unveröff. Versuche. Analog aus Chloralhydrat und Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  bzw. Pseudocumol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  in sehr guter Ausbeute  $\alpha$ -Dimesityltrichloräthan  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$  bzw.  $\alpha$ -Dipseudocumyltrichloräthan  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$

(1) (2.4.6) (2.4.5) (2.4.6)

*Grabowski*, \*B. 7, 1605. 3 Thle. Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  werden mit 8 Thln. Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 6 Thln. Chloroform und 6 Thln. Schwefelsäure durcheinandergeschüttelt; später setzt man noch 6 Thle. rauchende Schwefelsäure zu, giesst nach einigen Stunden in Wasser, wäscht aus, kocht mit Alkohol aus und krystallisiert aus Benzol um. Es entstehen zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ , überwiegend (bis zu 70% der theoretischen Ausbeute) ein schwer lösliches, als  $\beta$ -Produkt von einem in geringer Menge auftretenden leicht löslichen —  $\alpha$ -Produkt — unterschieden. Der von *Grabowski*  $\beta$ -Produkt genannte Körper ist

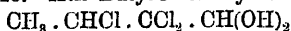


*Zeidler*, B. 7, 1180. Aus Chloral (2 Thle.) und Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (1 Thl.) mit dem 4—5 fachen Volum Schwefelsäure unter zeitweiligem Erwärmen auf dem Wasserbade  $\alpha$ -Dibromdiphenyltrichloräthan



S. 1181. Ebenso aus Chloral und Chlorbenzol  $C_6H_5Cl$  a-Dichlordiphenyltrichloräthan  $CCl_3 \cdot CH(C_6H_4Cl)_2$ .

Hepp, \*B. 7, 1420. Aus Butyrchloralhydrat



und Benzol Diphenyltrichlorbutan  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ .

Peter, \*B. 17, 1345. Aus Methylal  $CH_3(OCH_3)_2$  und Thiophen  $C_4H_4S$  in Eisessiglösung mit Schwefelsäure Dithienylmethan  $CH_2(C_4H_3S)_2$ ; in Folge beträchtlicher Sulfonirung und Verharzung erreicht die Ausbeute nur 10%.

\*S. 1341. Auf gleiche Weise aus Chloral  $CCl_3 \cdot CHO$  und Thiophen  $C_4H_4S$  Dithienyltrichloräthan  $CCl_3 \cdot CH(C_4H_3S)_2$ ; Ausbeute höchstens 30% der berechneten Menge.

\*S. 1344. Analog mit Bromal  $CBr_3 \cdot CHO$  Dithienyltribromäthan  $CBr_3 \cdot CH(C_4H_3S)_2$ ; Ausbeute 30% der Theorie. Es kann bei diesen Reaktionen ein Gemisch aus Thiophen und Benzol Anwendung finden, da in Gegenwart von Eisessig als Verdünnungsmittel nur das Thiophen sich kondensirt.

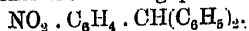
Griepentrog, \*B. 19, 1876. Schwefelsäure vermag keine Kondensation zwischen Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  und Benzol  $C_6H_6$  herbeizuführen. Wenn dagegen ein Gemisch von Benzaldehyd (80 g) und Benzol (114 g) mit Chlorzink (80 g) unter Druck 5–6 Stunden auf 250°–280° erhitzt wird, so erhält man Triphenylmethan  $(C_6H_5)_3CH$  (10 g). Unter den gleichen Umständen bildet sich aus Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  und Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  ein Phenyliditolymethan  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ .

Tschacher, B. 19, 2468. \*21, 188. Durch Eintritt einer Nitrogruppe wird dem Benzaldehyd die Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Schwefelsäure zu kondensiren, verliehen. Lässt man eine Lösung von m-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  in Benzol  $C_6H_6$  mit

dem halben Volum Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen, so ist vollständige Kondensation eingetreten. Die Benzolschicht wird abgehoben, mit Sodalösung, Natriumbisulfatlösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Benzol abdestillirt, und das rückständige Oel nach dem Erstarren aus Ligroin umkrystallisirt; man erhält in guter Ausbeute m-Nitrotriphenylmethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ .

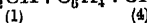
\*S. 189. Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  kondensirt sich noch leichter zu m-Nitrophenyliditolymethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  und es muss daher durch gute Abkühlung einer Erwärmung über Zimmertemperatur vorgebeugt werden.

Stolz, B. 20, P 615. Baeyer, Tschacher, \*B. 23, 1622. Aus p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (5 Thle.), Benzol (20 Thle.) und Schwefelsäure (20 Thle.) bei gleicher Behandlung p-Nitrotriphenylmethan



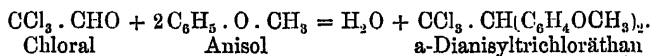
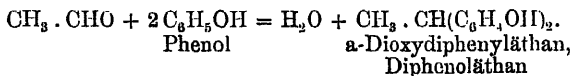
Die Homologen erhält man analog aus Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und Xylol  $C_6H_4(CH_3)_2$ .

Oppenheimer, B. 19, 2023. Terephthalaldehyd  $C_6H_4(CHO)_2$  und Benzol mit Schwefelsäure auf 100° erhitzt, liefern p-Aldehydotriphenylmethan



### 3. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Phenolen und Phenoläthern.

Die Kondensation zwischen Aldehyden und Phenolen bzw. Phenoläthern erfolgt in gleicher Art wie bei den Kohlenwasserstoffen:



Auch bei dieser Umsetzung tritt die den Kohlenwasserstoffen weit überlegene Reaktionsfähigkeit der Phenole zu Tage. Die als Kondensationsmittel dienende Schwefelsäure muss stets mit Eisessig verdünnt langsam eingetragen werden, und wo auch unter solchen Umständen die Einwirkung zu heftig ist, da wird die Schwefelsäure durch Salzsäure oder Zinntetrachlorid ersetzt. In Folge der Bildung zahlreicher Nebenprodukte und der Neigung zur Verharzung übersteigt die Ausbeute bei der Kondensation von Phenolen mit Aldehyden selten 50% der berechneten Menge; bei den Phenoläthern dagegen fallen diese Uebelstände weg und die Ausbeuten sind vorzüglich. Die ersten Versuche auf diesem Gebiete führte **BAEYER** im Jahre 1872 aus.

*Baeyer*, B. 5, 25; 1095. Vorläufige Mittheilungen über die Umsetzung von Methylendiacetat  $\text{CH}_2(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2$  mit Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Gallussäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$  in Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

*Ter Meer*, B. 7, 1200. Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  und Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , in Eisessiglösung mit Schwefelsäure kondensirt, liefern Dimethoxydiphenylmethan (Dianisylmethan)  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ .

*Fabrizi*, B. 11, 283. a-Dioxydiphenyläthan (a-Diphenoläthan)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  aus Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  mit Zinntetrachlorid.

*Steiner*, B. 11, 287. Analog a-Dithymoläthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})]_2$  aus Thymol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})$  und Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  mit Zinntetrachlorid in Chloroformlösung.

*Claus, Trainer*, B. 19, 3009. Aus Aldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  (1 Mol.) und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6 - \alpha - \text{OH})_2 ;$$

*Michaël, Comey*, B. 17, R 21. Aus Aldehyd  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  und Orcin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$  in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure eine Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  und ein ähnlicher, sehr leicht zersetzlicher Körper aus Aldehyd und Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

*Ells*, unveröff. Vers. Auf dieselbe Weise erhält man aus Chloralhydrat mit p-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  a-Di-p-Kresyltrichloräthan

$\beta$ -Dinaphtyloxydichloräthan  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_8 \\ \text{C}_{10}\text{H}_8 \end{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  — Ausbeute 15% der Theorie.

Jäger, B. 7, 1197. Aus Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  und Thymol  
 $(\text{CH}_3)_1(\text{C}_6\text{H}_7)_4\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_3$

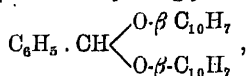
mit Schwefelsäure in Eisessiglösung Dithymoltrichloräthan  
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}[(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}]_2$ .

*Ells*, unveröff. Vers. Durch Kondensation mit Schwefelsäure in Eisessiglösung erhält man aus Chloralhydrat  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  mit Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  a-Dimethoxydiphenyltrichloräthan (Dianisyltrichloräthan)

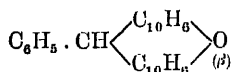
mit Phenetol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$   $\alpha$ -Diäthoxydiphenyltrichloräthan (Diphenyltrichloräthan  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , mit  $\alpha$ -Naphthyläthyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-OC}_2\text{H}_5$  Diäthoxydi- $\alpha$ -Naphthyltrichloräthan  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}\alpha\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$ , mit  $\beta$ -Naphthyläthyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-OC}_2\text{H}_5$  Diäthoxydi- $\beta$ -Naphthyltrichloräthan  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}\beta\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$

— sämtliche in sehr guter Ausbeute.

*Baeyer*, B. 5, 280. *Claisen*, \*B. 19, 3316. A. 237, 261. B. 20, R 140. Aus einer Lösung von Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  und  $\alpha$ -Naphthol  $C_{10}H_7 \cdot \alpha-OH$  in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure Benzylidendi- $\alpha$ -Naphthol  $C_6H_5 \cdot CH(C_{10}H_7 \cdot \alpha-OH)_2$ ; unter den gleichen Bedingungen liefert  $\beta$ -Naphthol  $C_{10}H_7 \cdot \beta-OH$  Benzylidenglykoldi- $\beta$ -Naphthylacetal

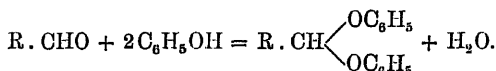


welches aber schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das eigentliche Kondensationsprodukt Benzyliden- $\beta$ -Dinaphthyl oxyd

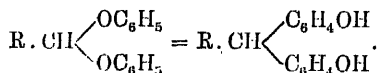


übergeht. Dieses Verhalten spricht dafür, dass allgemein die Kondensation zwischen Phenolen und Aldehyden folgendermassen verläuft:

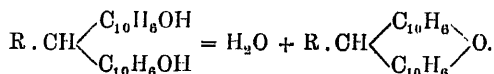
Zuerst bilden sich mehr oder weniger unbeständige Acetale:



Darauf findet Umlagerung statt:



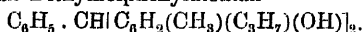
Manchmal tritt dann noch einmal Wasserabspaltung ein:



In diesem Sinne sind die Angaben von *Trzeński*, B. 17, 479; 16, 2836. *Liebermann*, B. 9, 800; 11, 1436. *Michaël*, B. 17, R 20. B. 19, 1388 aufzufassen bzw. zu berichtigen.

*Rusanow*, \*B. 22, 1944. Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  (10 g) und Phenol  $C_6H_5OH$  (17,8 g) werden allmählich mit 4—5 ccm verdünnter Schwefelsäure (gemischt aus 4 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$ ) versetzt unter stetem Umschütteln. Nach ein paar Stunden wird das Produkt in Wasser eingegossen, mit Wasser ausgewaschen und ausgekocht, getrocknet, mit Benzol gewaschen und aus verdünnter Essigsäure, schliesslich aus wässriger Weingeist umkrystallisiert; so erhält man 6 g reines p-Dioxytriphenylmethan  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4OH)_2$ . Auf die gleiche Weise gewinnt man

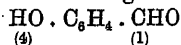
aus Benzaldehyd und Thymol  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH))_2$  bis zu 90% der berechneten Menge an Dithymolphenylmethan



*Liebermann*, *Schwarzer*, B. 9, 800. Darstellung eines aurinartigen Körpers (vielleicht o-p-Trioxypiphenylmethan  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4OH)_2$ ) durch Kondensation von Salicylaldehyd  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  und Phenol  $C_6H_5OH$  mit Schwefelsäure.



Liebermann, B. 11, 1487. Analog aus p-Oxybenzaldehyd



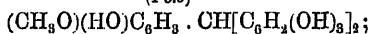
und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  p-Trioxotriphenylmethan bzw. p-Trioxotriphenylcarbinol (Leukaurin bzw. Aurin)  $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$  bzw.  $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$ .

(4) (1) (4) (1)

Siehe auch: Trzcinski, B. 16, 2841.

Elti, \*B. 15, 2623 R. Aus Vanillin  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$  und Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  in alkoholischer Lösung mit Salzsäure Pyrogallovanillin  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$ ; auf dieselbe Weise aus Vanillin und Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  Phloroglucinvanillin

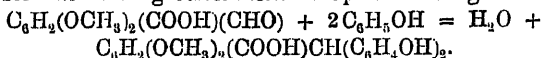
(1 3,5)



ähnlich reagiert Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

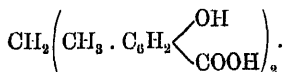
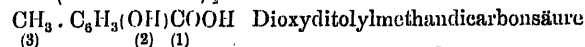
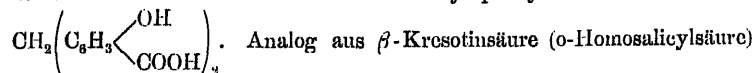
(1 3)

Liebermann, Seidler, B. 20, 873. Aus Opiansäure und Phenol mit Schwefelsäure Leukoopiaurin, welches aber während des Processes durch den Sauerstoff der Luft grösstentheils in Opiaurin übergeht:



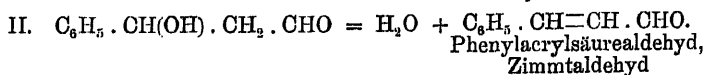
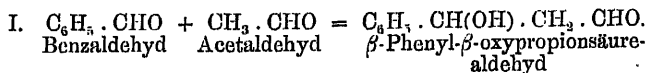
Geigy, B. 23, P 163. Aus Salicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  und Formaldehyd  $\text{HCHO}$  oder Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade Dioxydiphenylmethandicarbonsäure

(2) (1)



#### 4. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Aldehyden und Ketonen.

Aldehyde spalten mit Aldehyden und Ketonen Wasser ab und erzeugen ungesättigte Aldehyde und Ketone; nachweislich ist diese Wasserabspaltung ein sekundärer Vorgang, dem stets einfache Addition im Sinne der Aldolbildung vorhergeht:



Die zahlreichen hierher gehörigen Reaktionen finden sich besprochen bei den Synthesen durch Addition, Bd. I, 253—265.

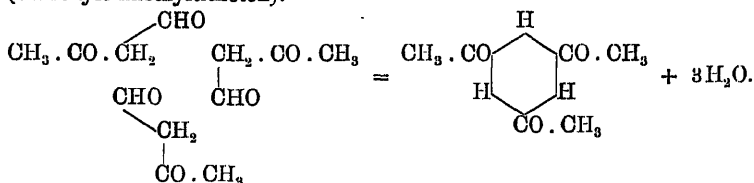
In die Umsetzungen, welche bei der Kondensation des Formaldehydes und anderer Aldehyde und Oxyaldehyde zu Methylenitan und ähnlichen Substanzen und zu Körpern aus der Reihe der Glykosen sich abspielen, fehlt uns zur Zeit ein ausreichender Einblick. Es seien deshalb hier lediglich die einschlägigen Arbeiten angeführt.

*Butlerow*, A. 120, 296. *Löw*, \*J. pr. 33, 326; B. 19, R 343; B. 21, 270; \*22, 470. *E. Fischer*, *Tafel*, \*B. 20, 3386. *E. Fischer*, *Passmore*, B. 22, 359.

Ueber die Kondensation zwischen Aldehyden und fetten Nitrokohlenwasserstoffen siehe Bd. I, 265: Synthesen durch Addition.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass von einem Ketonaldehyd der Fettreihe ein Uebergang zu Benzolderivaten führt.

*Claisen*, *Stylos*, \*B. 21, 1145. *Claisen*, *Meyerowitz*, B. 22, 3274. *Stock*, B. 22, 3247, Anm. Acetessigaldehyd lässt sich nicht aufbewahren, sondern verwandelt sich binnen wenigen Stunden in Triacetylbenzol (s-Phenyltrimethyltriketon):



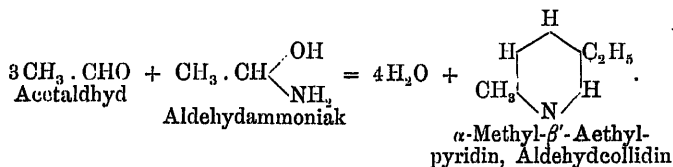
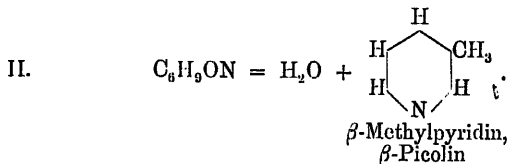
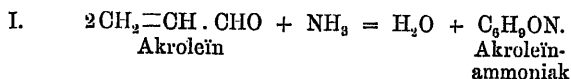
Der Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ , dem für sich allein die Fähigkeit zu derartigen Kondensationen abgeht, scheint diese allgemein zu erlangen, wenn ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch ein Radikal von stark saurem Charakter ersetzt ist; denn wie sich der Acetessigaldehyd (Formylaceton) zu Triacetylbenzol, so kondensirt sich der Carboxylaldehyd (Formylessigester)  $\text{HOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  zu Triäthoxybenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

## 5. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Carbonsäuren.

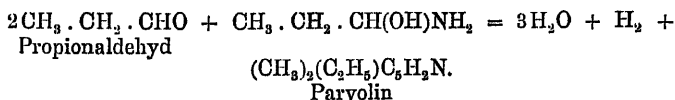
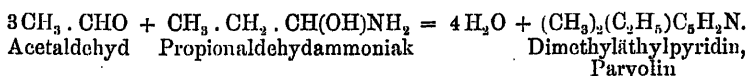
Die Kondensation zwischen Aldehyden und Säuren oder deren Salzen und Estern gehört unter der Bezeichnung „**PERKIN'sche Reaktion**“ zu den am eingehendsten untersuchten Synthesen überhaupt. Auch hier ist die Wasserabspaltung als ein sekundärer Vorgang erkannt worden, weshalb sich das ganze Gebiet bei den Synthesen durch Addition, Bd. I, 215 bis 252, behandelt findet.

# 6. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit Ammoniak, aus Aldehydammoniaken und aus Aldehyden mit Aldehydammoniaken; Synthese von Pyridinbasen.

Einige hierher gehörige Reaktionen sind seit lange bekannt und in neuester Zeit hat die Einwirkung von Aldehyden auf Aldehydammoniak auch als Darstellungsmethode von Homologen des Pyridins gedient. Trotzdem ist der Verlauf der Umsetzung noch nicht so weit aufgeklärt, dass sich mehr als summarische Umsetzungsgleichungen geben lassen.



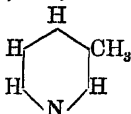
Abgesehen davon, dass stets complicirte Gemenge von Pyridinbasen entstehen, wird der Einblick in den Mechanismus der Reaktion auch noch dadurch erschwert, dass bei ganz analogem Ausgangsmaterial der Typus der Umsetzung gar nicht vergleichbar ist, da die Moleküle in verschiedenem Zahlenverhältniss auf einander einwirken und neben Wasser auch noch Wasserstoff sich abspalten kann.



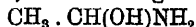
Claus, A. 130, 192; A. Suppl. 2, 184. Vorläufige Angaben über die Destillationsprodukte des Akroleinammoniaks.

Baeyer, A. 155, 284. (Claus, A. 158, 222.) Durch trockene Destil-

lation von Akroleinammoniak  $\beta$ -Picolin



Ador, Baeyer, A. 155, 294. Analog aus Aldehydammoniak

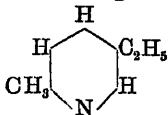


Collidin (Aldehydcollidin, Aldehydin)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ .

Baeyer, A. 155, 297. Dasselbe Collidin  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  durch Destillation von Crotonalammoniak  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ .

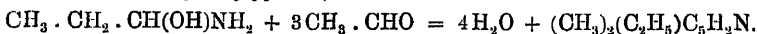
Leeds, B. 16, 289. Cryptidin (Dimethylechinolin)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$  durch Destillation von Xylidinakrolein  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_8\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ ?

Dürkopff, B. 20, 444. Dürkopff, Schlaugk, B. 21, 294. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$  mit Aldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  in befriedigender Ausbeute Aldehydcollidin =  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylpyridin



; Nachweis der Struktur und Aufstellung eines Reaktionsschemas.

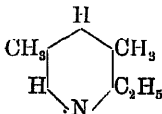
Dürkopff, Schlaugk, B. 21, 832. Aus Propionaldehydammoniak  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$  und Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$  im Rohr bei  $210^\circ$  ein Parvolin (Dimethyläthylpyridin):



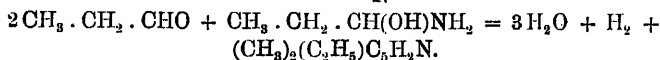
Daneben Collidin, niedriger siedende Basen und Kohlenwasserstoffe.

Dürkopff, Götsch. \*B. 23, 685; 1110. Ein Gemisch von je 4 g Propionaldehydammoniak und 6,5 g Propionaldehyd wird in Einschmelzröhren 6 Stunden lang auf  $205^\circ$ – $210^\circ$  erhitzt; in den Röhren findet sich nach dem Erkalten fast kein Druck. Es bildet sich ein Parvolin,

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ - $\beta$ -Dimethylpyridin



nach der Gleichung:



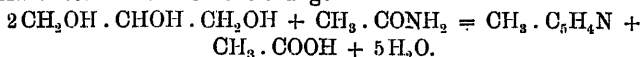
Die Ausbeute an Rohbase beträgt 40% der Theorie. Unter dem Einfluss des verfügbaren Wasserstoffs entstehen Piperidinbasen, deren Trennung von den Pyridinbasen durch Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung gelingt; die Trennung der verschiedenen Homologen des Pyridins erfolgt durch etwa 20malige fraktionirte Destillation.

Als ein Analogon der eben beschriebenen Reaktionen ist eine eigenthümliche Bildungsweise des  $\beta$ -Picolins aufzufassen, welche als Darstellungsmethode Verwendung findet und eine gewisse Verallgemeinerung erfahren hat.

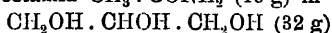
Zanoni, \*B. 15, 528 R. Zeidel, B. 18, 910. Ein Gemisch aus Glycerin und Acetamid erzeugt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd nicht Pyridin:



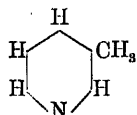
sondern Picolin nach der Gleichung:



Eine Lösung von Acetamid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$  (10 g) in Glycerin



liefert bei 40—50stündigem Erhitzen mit Phosphorpentoxyd (25—27 g) am Rückflusskühler etwa 30% des angewandten Acetamids von  $\beta$ -Picolin



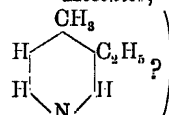
; bei Verarbeitung grösserer Mengen verschlechtert sich

die Ausbeute. Andere Fettsäureamide und Acetonitril liefern dasselbe Picolin.

Hesekiel, B. 18, 3091, macht wahrscheinlich, dass der Bildung von  $\beta$ -Picolin die Entstehung von Acroleinammoniak vorhergeht, womit die Synthese auf die Darstellung des  $\beta$ -Picolins von *Baeyer* zurückgeführt ist, und weist nach, dass das Acetamid hierbei nichts anderes als eine passende Ammoniakquelle ist.

Ladenburg, B. 23, 2688, ersetzt das Acetamid durch phosphorsaures Ammon; dadurch wird nicht nur die Ausbeute beträchtlich erhöht, sondern auch die Darstellung billiger.

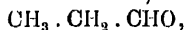
Hesekiel, B. 18, 3095. Ein Collidin ( $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethylpyridin



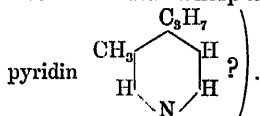
aus Paraldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ , Acetamid und Phosphor-

pentoxyd.

S. 3097. Nach dem gleichen Verfahren, aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff und Wasser, aus Propionaldehyd

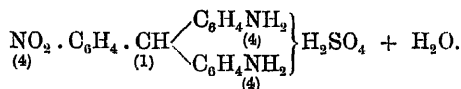
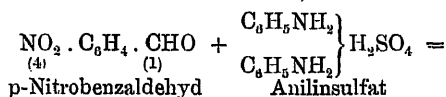
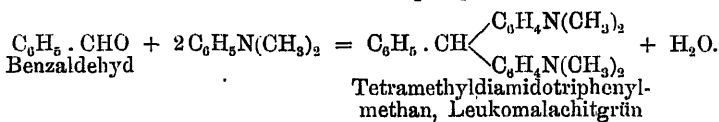
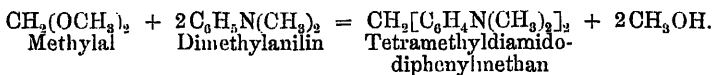


Acetamid und Phosphorpentoxyd ein Parvolin ( $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Propyl-



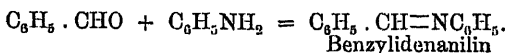
## 7. Wasserabspaltung aus Aldehyden mit aromatischen Aminen — Synthese von Leukomalachitgrün und Analoga.

Aromatische Amine kondensieren sich mit Aldehyden nach dem gleichen Reaktionstypus, wie die Kohlenwasserstoffe und die Phenole.

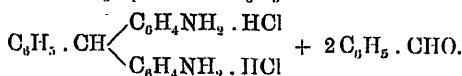
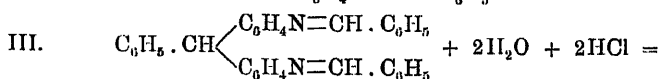
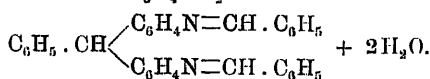
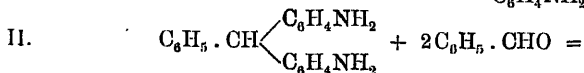
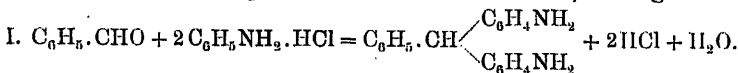


schwefelsaures p-Nitro-p-diamidotri-  
phenylmethan

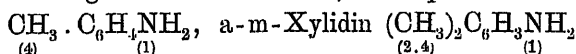
Schwefelsäure eignet sich nur selten als Kondensationsmittel; meistens findet Chlorzink oder Salzsäure Verwendung, in einigen Fällen auch saure schwefelsaure Alkalien und entwässerte Oxalsäure. Am glattesten verläuft die Synthese bei tertiären Aminen. Primäre Amine sind nur in Form ihrer Salze brauchbar, weil andernfalls der Aldehyd mit der Amidogruppe in Reaktion tritt:



Zweckmässig erweisen sich schwefelsaure Salze, da die Salze leicht flüchtiger Säuren während des Prozesses ihre Säure abspalten, wodurch nicht blos der Verbrauch an Aldehyd erhöht, sondern auch eine weitere Operation, die Zersetzung der Aldehydverbindung durch Kochen mit Säure, nützlich wird:



Die in Rede stehende synthetische Methode, gleich werthvoll für Wissenschaft und Technik, nahm ihren Ausgangspunkt von der 1877 durch O. FISCHER aufgefundenen Darstellung des „Leukomalachitgrüns“, des Tetramethyl-p-diamidotriphenylmethans. Regelmässig sind es die in Parastellung zur Amidogruppe befindlichen Wasserstoffatome, welche mit dem Aldehydsauerstoffatom als Wasser austreten; allein die Ausführbarkeit des Verfahrens ist nicht an diese Bedingung geknüpft, da auch in Parastellung substituirte Amine, z. B. p-Toluidin

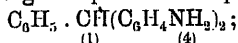


sich kondensationsfähig erweisen; es dürfte kaum zu bezweifeln sein, dass in diesen Fällen Wasserstoffatome, welche die Orthostellung zur Amidogruppe einnehmen, in Reaktion treten.

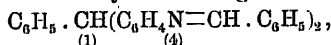
Ueber eine Reihe von Kondensationen zwischen Aldehyden und Aminen, wobei die Wasserabspaltung ein sekundärer Prozess ist, siehe Bd. I, 267—275, Synthesen durch Addition.

Tröger, J. pr. **36**, 228; B. **20**, R 705. Beim Erwärmen eines Gemenges von Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  und p-Toluidin  $\underset{(4)}{\text{CH}_3} \cdot \underset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \text{NH}_2$  mit Salzsäure entsteht eine Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , wahrscheinlich s-p-Diamidoditolylmethan; o-Toluidin reagirt nicht analog.

O. Fischer, \*B. **13**, 667; \*A. **206**, 147. Aus Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  (3 Mol.) und salzsaurem Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (2 Mol.) mit Chlorzink 80 % der berechneten Menge an p-Diamidotriphenylmethan



es entsteht zunächst die Aldehydverbindung



weil die Salzsäure während des Prozesses sich abspaltet und darum ist es vortheilhafter mit schwefelsaurem Anilin zu arbeiten, weil dann auf 2 Mol. Anilin nur 1 Mol. Aldehyd verbraucht wird.

O. Fischer, \*B. **15**, 676. Darstellung von p-Diamidotriphenylmethan: 10 Thle. Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  werden mit 28 Thln. Anilinsulfat  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  und 20 Thln. Chlorzink in einer Schale unter Zusatz von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem gleichmässigen Brei zerrieben und nun in einer Flasche unter häufigem Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Bittermandelölgeruch nur noch schwach ist. Jetzt treibt man nach Zusatz von etwas stark verdünnter Schwefelsäure den Rest des Aldehydes mit Dampf ab, verdünnt die erkaltete Lösung mit viel Wasser behufs Abscheidung einer geringen Menge Harz und fällt das Diamidotriphenylmethan mit Ammoniak aus. Der abfiltrirte, gut ausgewaschene Niederschlag wird bei allmählich auf 100° ansteigender Wärme sorgfältig getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt, wobei man die Base in Form

ihrer Benzolverbindung  $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$  erhält; die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

*Renouf*, B. 16, 1304. In ganz derselben Weise aus o-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COH$  und Anilinsulfat o-Nitro-p-diamidotriphenylmethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4NH_2)_2$ .

*O. Fischer, Ziegler*, B. 13, 671. Ebenso mit m-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  m-Nitro-p-diamidotriphenylmethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4NH_2)_2$ .

*O. Fischer, Greiff*, B. 13, 670. *O. Fischer*, B. 15, 677. Analog mit p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  p-Nitro-p-diamidotriphenylmethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4NH_2)_2$ .

*O. Fischer*, B. 15, 679. Aus p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  und o-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  p-Nitrophenyldiamidoditolylmethan  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$ ;

die Reaktion verläuft viel rascher mit o-Toluidin als mit Anilin.

S. 680. Ferner aus p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  und o-Anisidin  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  p-Nitrophenyldianisidylmethan (p-Nitro-dimethoxydiamidotriphenylmethan)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OCH_3)NH_2]_2$ .

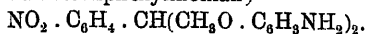
*Renouf*, \*B. 16, 1307. Aus Salicylaldehyd  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ , Anilinsulfat  $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$  und Chlorzink bei  $110^\circ - 120^\circ$  o-Oxy-p-diamidotriphenylmethan  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4NH_2)_2$ .

In Metastellung substituierte primäre Amine sind für die Kondensation mit Aldehyden wenig geeignet; in Betreff des oben beschriebenen FISCHER'schen Kondensationsverfahrens mit Chlorzink gilt dasselbe auch für parasubstituierte Amine; unter Zuhülfenahme anderer Kondensationsmittel — Salzsäure, Schwefelsäure — reagieren jedoch die letzteren meist leicht und glatt und in manchen Fällen empfehlen sich diese Methoden für primäre Amine überhaupt.

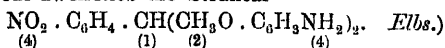
*Koch*, B. 20, 1563. In Gegenwart von Chlorzink setzen sich nur ungenügend oder gar nicht um: Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$ , m-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  und p-Nitrobenzaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  einerseits mit m-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , m-Chloranilin  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  und m-Bromanilin  $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  andererseits. (Siehe auch: Bd. II, 12, Synthese von Rosanilin.)



S. 1565. Aus p-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und m-Anisidin  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  dagegen bildet sich sogar schon ohne Zusatz von Chlorzink, allerdings in mangelhafter Ausbeute, p-Nitrophenyldianisidylmethan (p-Nitrodimethoxydiamidotriphenylmethan)



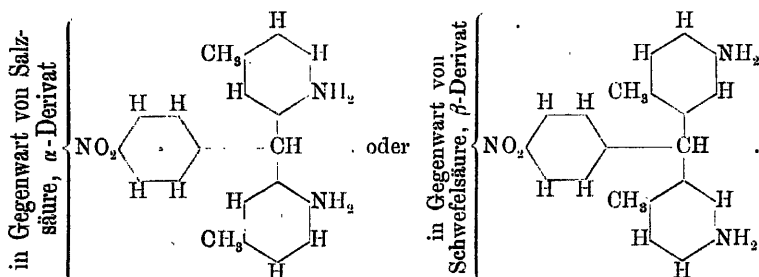
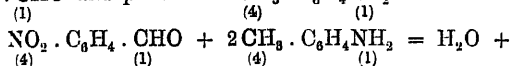
(Auch hier zeigt sich die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch den Eintritt von Hydroxyl, Methoxyl u. s. w. in den aromatischen Kern; die Verbindung hat wohl zweifellos die Struktur



Mazzara, \*B. 18, R 334. Darstellung von p-Diamidotriphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ : 45 g Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  und 90 g

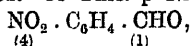
Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  werden mit 100 g rauchender Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Produkt mit viel Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Harze abfiltriert und die mit Natronlauge ausgefällte Base in bekannter Weise gereinigt.

Bischler, B. 20, 3302. Die Kondensation von p-substituierten primären Aminen gelingt entweder mit Salzsäure in der Wärme oder mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen jedoch dabei stellungsisomere Substanzen in der Art, dass bei Verwendung von Salzsäure die orientierende Wirkung der Amidogruppe überwiegt, also die Amidogruppe zum Methankohlenstoffatom die Orthostellung annimmt, während durch die Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure die orientierende Kraft der Amidogruppe, wie bekannt, geschwächt wird und die Seitenketten in die Orthostellung einrücken; so veranschaulichen die nachfolgenden Schemata den Reaktionsverlauf zwischen p-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ :



Die Ausbeuten sind bei Verwendung von Schwefelsäure besser als von Salzsäure.

Bischler, \*B. 20, 3302. 10 Thle. p-Nitrobenzaldehyd



14 Thle. p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und 16 Thle. rauchende Salzsäure werden unter Zusatz von so viel Alkohol, dass in der Wärme sich alles

löst (*Meister, Lucius und Brüning*, B. 16, 2539 P.), etwa 6 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, und das Produkt in üblicher Weise gereinigt. Die Ausbeute an  $\alpha$ -p-Nitrophenyldiamidoditolylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$  bleibt unter 20% der berechneten Menge.

\*B. 21, 3208. Auf dieselbe Weise aus m-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

$\alpha$ -m-Nitrophenyldiamidoditolylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$ ; starke Verschmierung, geringe Ausbeute.

\*S. 3208. Zweckmässig wird die Kondensation zwischen Nitrobenzaldehyden und p-substituirten Aminen in der Art ausgeführt, dass man das Gemenge von Aldehyd und Sulfat der Base mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei anführt, welcher unter gelegentlichem Umschütteln und Zerdrücken der entstandenen Klumpen 3–4 Tage stehen bleibt; dann wird die Masse in Wasser eingetragen und, wie bekannt, verarbeitet.

B. 20, 3304. Aus p-Nitrobenzaldehyd und p-Toluidin  $\beta$ -p-Nitrophenyldiamidoditolylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$ ; 30% der theoretischen Ausbeute.

\*B. 21, 3213. Aus p-Nitrobenzaldehyd und p-Amidoisobutylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$   $\beta$ -p-Nitrophenyldiamidodiisobutylidiphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]_2$ ; 35% der berechneten Ausbeute.

S. 3215. Aus p-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -m-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$   $\beta$ -p-Nitrophenyldiamidodixylylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]_2$ ; man erhält 35% der berechneten Menge an leicht zu reinigender Rohbase.

\*S. 3208. Aus m-Nitrobenzaldehyd und p-Toluidin  $\beta$ -m-Nitrophenyldiamidoditolylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$ ; gegen 60% der theoretischen Ausbeute.

S. 3214. Entsprechend mit p-Amidoisobutylbenzol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$   $\beta$ -m-Nitrophenyldiamidodiisobutylidiphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]_2$ ; Ausbeute unter 35% der Theorie.

S. 3216. Desgleichen mit  $\alpha$ -m-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$   $\beta$ -m-Nitrophenyldiamidodixylylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2]_2$ .

S. 3218. Darlegungen betreffs der Struktur der eben besprochenen Substanzen.

*Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin*, B. 16, 2541 P. Verwendung von sauren schwefelsauren Alkalien als Kondensationsmittel.

*Ullmann*, B. 18, 2094. \*J. pr. 36, 246–272; B. 20, R 706. Die Kondensation wird ausgeführt durch mehrstündiges Erhitzen von gleich-

molekularen Mengen Aldehyd, Amin und salzsaurem Amin auf Temperaturen zwischen  $100^{\circ}$ — $120^{\circ}$ ; es reagiren unter diesen Umständen auch primäre Amine der Parareihe. Auf diese Weise sind dargestellt:

p-Diamidotriphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$  aus Benzaldehyd

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ , Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  und salzsaurem Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ;

Phenyldiamidoditolylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$  aus Benzaldehyd, o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und salzsaurem o-Toluidin;

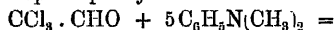
Phenyldiamidoditolylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$  aus Benzaldehyd, p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und salzsaurem p-Toluidin.

O. Fischer, A. 206, 117. Aus Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  (1 Mol.) und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2 Mol.) mit Chlorzink im Rohr bei  $100^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

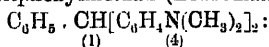
Siehe auch: Tröger, J. pr. 36, 240; B. 20, R 705.

Krafft, B. 19, 2987. Hexyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  aus Oenanthal  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CHO}$  und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit Chlorzink.

O. Fischer, B. 11, 951. \*A. 206, 120. In Gegenwart von Chlorzink spaltet sich aus einem Gemische von Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  und Dimethylanilin gleichzeitig Wasser und Chlorwasserstoff ab und man erhält Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan:



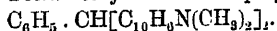
O. Fischer, B. 10, 1624. 11, 950. \*A. 206, 122. Darstellung von Tetramethyl-p-diamidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün)



In ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  und 25 Thln. Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  werden allmählich 20—25 Thle. Chlorzink eingeführt, und dann die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, wobei man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugebt, so dass ein gleichmässiger dicker Brei entsteht. Wenn nur noch wenig Dimethylanilin unverändert vorhanden ist, wird mit Natronlauge übersättigt, alles flüchtige mit Wasserdampf abgetrieben, die rückständige Base mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute sehr gut.

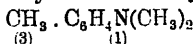
Auf dieselbe Weise erhält man aus Benzaldehyd und Diäthylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  Tetraäthyl-p-diamidodiphenylmethan (Leukobillantgrün)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ; Ausbeute mangelhaft.

Friedländer, Welmans, B. 21, 3128. Aus Benzaldehyd und Dimethyl- $\alpha$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \alpha\text{-N}(\text{CH}_3)_2$  mit Chlorzink (oder mit entwässelter Oxalsäure) Tetramethyldiamidodinaaphthylphenylmethan



O. Fischer, B. 13, 807. In Parastellung substituirte tertiäre Amine kondensiren sich mit Chlorzink ebenso wenig wie primäre; während aber in Metastellung substituirte primäre Amine gleichfalls gar nicht oder nur spurenweise reagiren, thun dies die metasubstituirten tertiären Basen leicht und glatt. Siehe auch: Kock, B. 20, 1563.

\*S. 808. Aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-Toluidin



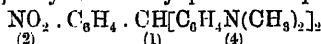
bildet sich leicht Tetramethyldiamidoditolyphenylmethan



S. 807. Unter den gleichen Verhältnissen reagiert Dimethyl-o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  schlecht, Dimethyl-p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  
(2) (1) (4) (1)  
p-Nitrodimethylanilin  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und p-Bromdimethylanilin  
(4) (1)  
 $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  gar nicht.

*Käscow*, B. 19, 742. p-Chlorleukomalachitgrün (p-Chlorphenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan)  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  erhält  
(4) (1) (4)  
man aus p-Chlorbenzaldehyd  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Dimethylanilin mit  
(4) (1)  
Chlorzink in guter Ausbeute; ebenso kondensiert sich Diphenylamin  
( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

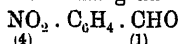
O. Fischer, \*B. 15, 882. O. Fischer, Schmidt, \*B. 17, 1889. Darstellung von o-Nitrophenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan



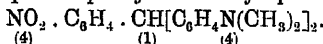
in fast quantitativer Ausbeute: 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$   
(2) (1)  
(gewonnen nach der Vorschrift von *Einhorn*, B. 17, 119) wird mit 3 bis 4 Thln. Dimethylanilin und 1 Thl. Chlorzink auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, die Schmelze zuerst mit Wasser, dann mit stark verdünnter Salzsäure, schliesslich mit sehr wässerigem Weingeist ausgekocht, und der hinterbleibende pulverige Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

E. und O. Fischer, B. 12, 802. Auf dieselbe Weise aus m-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Dimethylanilin m-Nitrophenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .  
(3) (1) (4)

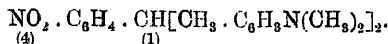
O. Fischer, \*B. 14, 2526. Analog aus p-Nitrobenzaldehyd



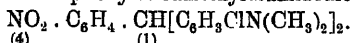
und Dimethylanilin p-Nitrophenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan



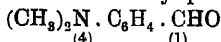
Koch, B. 20, 1563. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Dimethyl-m-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  p-Nitrophenyltetramethyldiamidoditolylmethan  
(3) (1)



S. 1564. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Dimethyl-m-Chloranilin  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  p-Nitrophenyltetramethyldiamidodichlordiphenylmethan

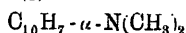


Boesneck, B. 19, 366. Aus Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd



und Dimethylanilin mit Chlorzink bei 170° Hexamethyl-p-triamidotriphenylmethan (Hexamethylparaleukanilin)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{CH}$ .  
(4) (1)

*Friedländer, Welmuns*, B. 21, 3129. Analog aus Dimethyl-p-Amidobenzaldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Dimethyl- $\alpha$ -Naphthylamin



Hexamethyltriamidodinaphthylphenylmethan



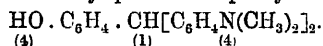
*O. Fischer*, \*B. 14, 2522. Leukosalicylaldehydgrün (o-Oxyphenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan)  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  er-

hält man in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man ein Gemisch aus 20 Thln. Salicylaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$ , 22—25 Thln. Dimethylanilin

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und 20 Thln. Chlorzink unter sorgfältigem Durchrühren 7—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf abtreibt, die Chlorzinklösung von dem zähen, grünen Rückstande abgiesst und denselben zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert.

\*S. 2523. p-Oxybenzaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , ebenso behandelt,

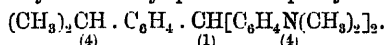
liefert p-Oxyphenyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan



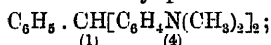
*O. Fischer, Schmidt*, \*B. 17, 1895. Aus einer Lösung von Vanillin  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$  in Dimethylanilin Vanillyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

*O. Fischer*, A. 206, 139. Aus Cuminol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und

Dimethylanilin Cumyltetramethyl-p-diamidodiphenylmethan

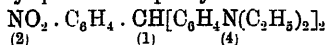


*Anschütz*, B. 17, 1078, empfiehlt für die Leukomalachitgrünsynthesen statt Chlorzink als Kondensationsmittel entwässerte Oxalsäure; so erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  (1 Mol.) und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (2 Mol.) mit entwässerter Oxalsäure auf 110° fast quantitativ Tetramethyl-p-diamidotriphenylmethan



ähnlich kondensieren sich auf diese Weise Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  und Benzylidiphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

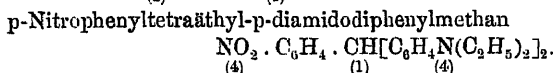
*O. Fischer, Schmidt*, B. 17, 1893, machen die Angabe, dass für die Kondensation von Benzaldehyd und seinen Derivaten mit Diäthylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  schon früher in der Technik die entwässerte Oxalsäure Verwendung gefunden habe. So erhält man in guter Ausbeute o-Nitrophenyltetraäthyl-p-diamidodiphenylmethan



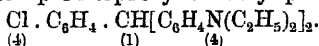
durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade aus einem Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd (1 Thl.) mit Diäthylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (3 bis 4 Thle.) und entwässerter Oxalsäure (1—2 Thle.).

*Käsvurm*, B. 19, 746. Nach dem nämlichen Verfahren aus p-Nitro-

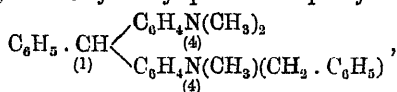
benzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Diäthylanilin sehr gute Ausbeute an



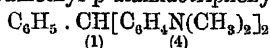
S. 744. Ebenso aus p-Chlorbenzaldehyd  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  beim Er-  
 wärmen auf  $110^\circ$ — $115^\circ$  p-Chlorphenyltetraäthyl-p-diamidodiphenylmethan



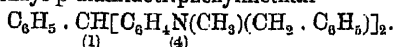
*Bayer u. Co.*, B. 22, P 786. Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit einem gleichmolekularen Gewicht von Dimethylanilin und Methylbenzylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  in Gegenwart von warmer concentrirter Schwefelsäure entsteht überwiegend (durchschnittlich 75 % der Gesamtausbeute) Trimethylbenzyl-p-diamidotriphenylmethan



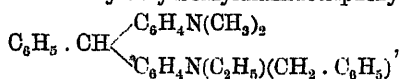
nur untergeordnet Tetramethyl-p diamidotriphenylmethan



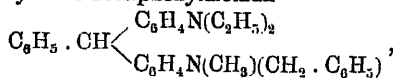
und Dimethyldibenzyl-p-diamidotriphenylmethan



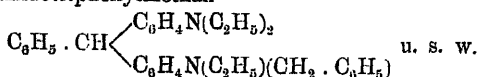
Analog bilden sich Dimethyläthylbenzyl-diamidotriphenylmethan



Diäthylmethylbenzyl-diamidotriphenylmethan

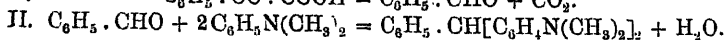
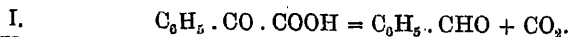


Triäthylbenzyl-diamidotriphenylmethan

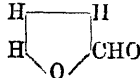
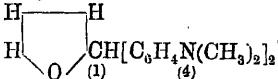


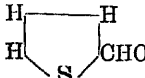
*Neucki*, \*B. 22, R 166. Darstellung von Tetramethyl-p-diamidotriphenylmethan: Zu einem Gemisch aus 40 g Benzaldehyd, 100 g Dimethylanilin und 40 g 93procentigem Alkohol, welches in einem 2 Liter-Kolben erwärmt wird, lässt man 65 g Phosphoroxychlorid allmählich einfließen; nach Vollendung der Reaktion bleibt der Kolben noch  $\frac{1}{3}$  Stunde auf dem Wasserbade stehen, dann löst man den Inhalt in Wasser, filtrirt, füllt die Base aus dem Filtrat mit Natronlauge und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um.

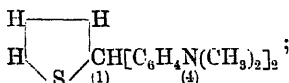
*Peter*, B. 18, 539. Aus Phenylglyoxylsäure bildet sich beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink Tetramethyldiamidotriphenylmethan:

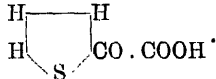


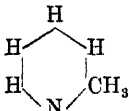
*Löw*, A. 231, 381. Eine alkoholische Lösung von Terephthalaldehyd  $C_6H_4(CHO)_2$  und Dimethylanilin, mit Chlorzink 10 Stunden am Rückfluss-  
(14)  
kühler gekocht, liefert p-Aldehydotetramethyl-p-Diamidotriphenylmethan  
(Leukomalachitgrünaldehyd)  $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ .  
(4) (1) (4)

*O. Fischer*, B. 11, 951. \*A. 206, 141. Aus Furfurol   
und Dimethylanilin mit Chlorzink Furyltetramethyl-p-Diamidodiphenyl-  
methan 

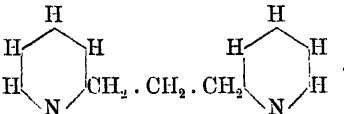
*Peter*, B. 18, 538. *Levi*, \*B. 20, 514. Analog aus  $\beta$ -Thiophenaldehyd  
  $\beta$ -Thienyltetramethyl-p-Diamidodiphenylmethan

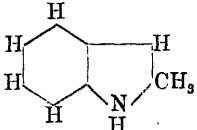


die gleiche Substanz entsteht unter Kohlensäureabspaltung aus  $\beta$ -Thienyl-  
glyoxylsäure 

*Ladenburg*, B. 21, 3100. Aus  $\alpha$ -Picolin  und Methylal

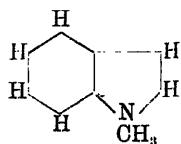
$CH_2(OCH_3)_2$  durch Erhitzen mit Chlorzink auf  $280^\circ - 290^\circ$  Di- $\alpha$ -Pipecolyl-

methan 

*E. Fischer*, B. 19, 2988. Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$  (1 Mol.) kondensiert sich mit Methylketol  (2 Mol.) schon ohne wasser-

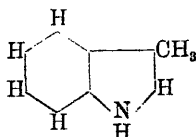
entziehendes Mittel beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu Benzylidendi-  
Methylketol  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5)_2$ ; etwas schwieriger, am besten unter Zusatz

von Chlorzink, reagiert das N-Methylindol

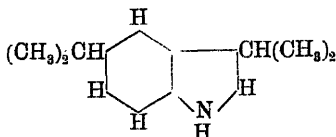


, noch schwerer

das Skatol



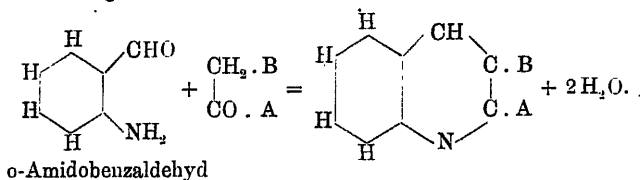
*Dennstedt*, B. 21, 3435. Eine Lösung von 2 Thln. Diisopropylindol



in 1 Thl. Benzaldehyd giebt, unter Zusatz von etwas Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt, Benzylidenbidiisopropylindol  $C_6H_5 \cdot CH(C_{14}H_{13}N)_2$ .

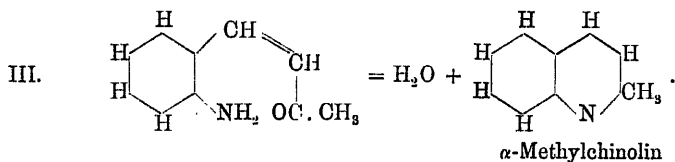
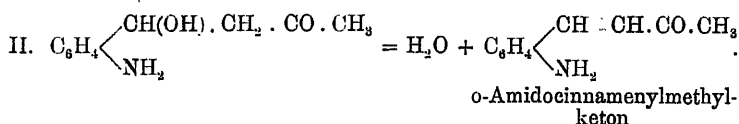
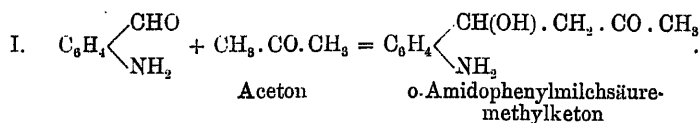
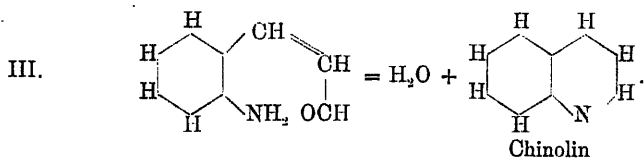
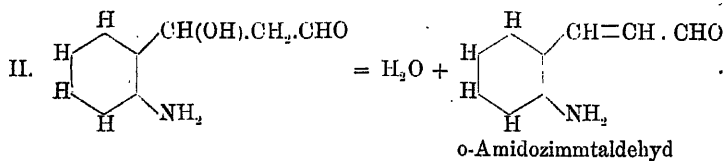
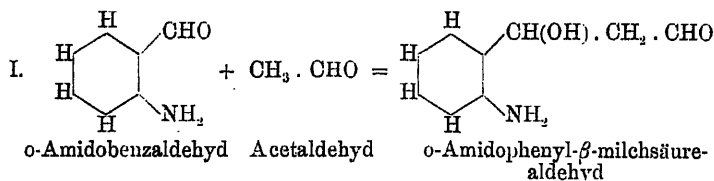
## 8. Wasserabspaltung aus Amidoaldehyden mit Aldehyden, Ketonen, Ketoncarbonsäuren und Malonsäure — Synthese von Chinolinabkömmlingen.

o-Amidobenzaldehyd kondensirt sich, wie aus den Untersuchungen *FRIEDLÄNDER's* — seit 1882 — hervorgeht, mit Aldehyden, Ketonen und ähnlichen Substanzen zu Derivaten des Chinolins. Allgemein verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:



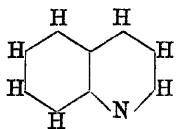
An Stelle von A und B können Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste und Carboxyl vorhanden sein; es liegt also hier eine Synthese von sehr umfassender Ausführbarkeit vor. Wahrscheinlich tritt bei der Reaktion zuerst Aldolkondensation und dann zweimal nacheinander Wasserabspaltung ein, zunächst unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes oder Ketones, dann unter Schliessung des Chinolinringes:





Als Kondensationsmittel dient verdünnte Natronlauge, doch geht manchmal die Umsetzung auch ohne ein solches vor sich.

*Friedländer*, B. 15, 2574. Chinolin

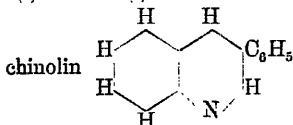


bildet sich,

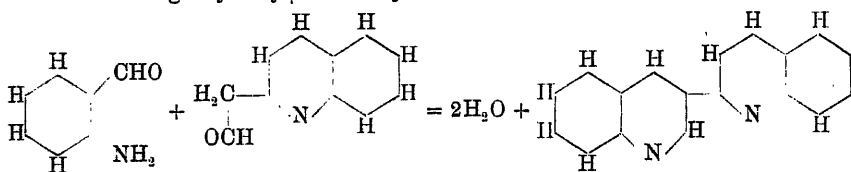
wenn eine wässrige Lösung von o-Amidobenzaldehyd  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$

und Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  bei  $50^\circ$  mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt wird.

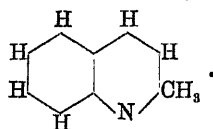
*Friedländer, Göring, B. 16, 1886.* Analog aus o-Amidobenzaldehyd  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Phenylacetaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$   $\beta$ -Phenyl-<sup>(2)</sup>  
<sup>(1)</sup>



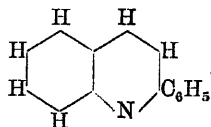
*Carlier, Einhorn, B. 23, 2895.* Eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Py-1-Chinolylacetaldehyd liefert auf Zusatz von Natronlauge Py- $\alpha$ -Py- $\beta$ -Dichinolinyl:



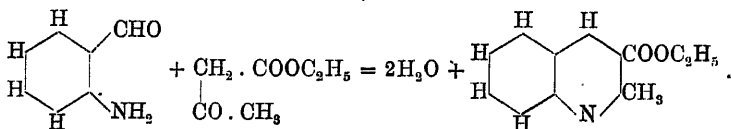
*Friedländer, Göring, B. 16, 1885.* o-Amidobenzaldehyd und Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  vereinigen sich in wässriger Lösung auf Zusatz von etwas Natronlauge schon in der Kälte zu  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin)



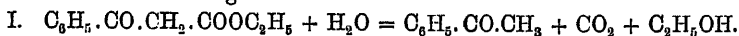
S. 1835. Ganz analog liefern bei gelinder Erwärmung o-Amidobenzaldehyd und Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   $\alpha$ -Phenylchinolin

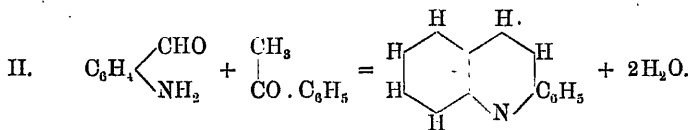


S. 1836. In der nämlichen Weise entsteht aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester  $\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester:

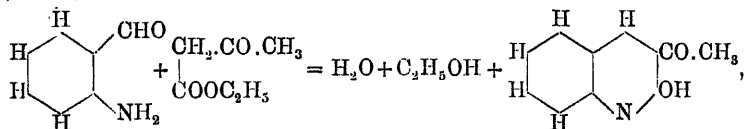


S. 1837. Benzoylessigester giebt bei gleicher Behandlung nicht  $\alpha$ -Phenylchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester, sondern  $\alpha$ -Phenylchinolin, da der Ester unter diesen Umständen zerfällt und das abgespaltene Acetophenon in normaler Weise reagiert:

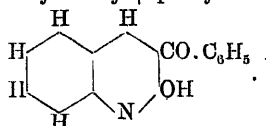




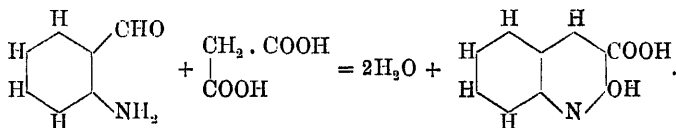
*Friedländer, Göhring, B. 16, 1888.* Beim Erhitzen auf 160° ohne Lösungsmittel und ohne Kondensationsmittel verläuft die Umsetzung bei Acetessigester und Benzoylessigester in anderer Richtung, indem an Stelle der Carbonylgruppe das Carboxyl sich an der Kondensation beteiligt; so entsteht aus o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester  $\alpha$ -Oxychinolyl- $\beta$ -methylketon:



mit Benzoylessigester  $\alpha$ -Oxychinolyl- $\beta$ -phenylketon



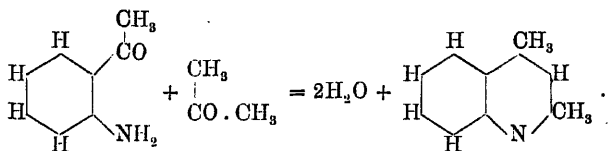
*B. 17, 459.* Aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure (Malonsäure-ester reagiert nicht) beim Erhitzen  $\alpha$ -Oxychinolin- $\beta$ -Carbonsäure (Carbo-tyril- $\beta$ -Carbonsäure):



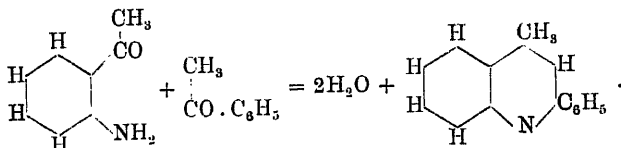
Ueber die Darstellung des o-Amidobenzaldehydes siehe: *FRIEDLÄNDER, B. 15, 2574; 17, 456.*

o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzophenon vermögen sich manchmal ganz analog wie o-Amidobenzaldehyd zu Chinolin-derivaten zu kondensiren, welche in  $\gamma$ -Stellung eine Methyl- oder Phenylgruppe angelagert haben.

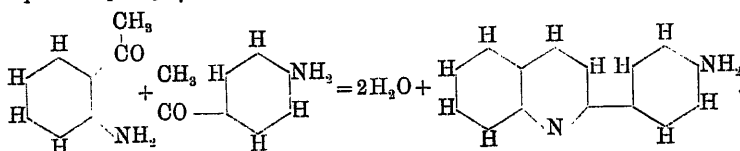
*O. Fischer, B. 19, 1037.* Gleichmolekulare Mengen von o-Amidoacetophenon und Aceton kondensiren sich in Gegenwart von Natronlauge zu  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin:



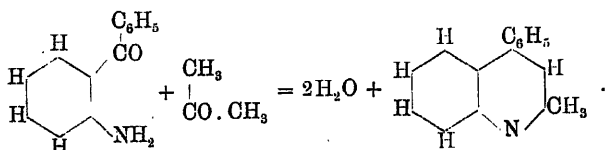
\*S. 1037. o-Amidoacetophenon und Acetophenon in gleichmolekularer Mischung werden in verdünntem Weingeist gelöst, einige Cubiccentimeter 10 procentiger Natronlauge zugegeben und mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Dann dampft man den meisten Alkohol ab, schüttelt mit Aether aus und entzieht dem Aether die Base mit Salzsäure; beim Eindampfen krystallisirt das salzsaure Flavolin aus; durch Ausfällen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man in guter Ausbeute freies  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Phenylchinolin (Flavolin):



\*S. 1038. o-Amidoacetophenon (1 g) und p-Amidoacetophenon (1 g) werden mit Chlorzink (2 g) einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Schmelze mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, ausgekocht und mit concentrirter Kochsalzlösung das salzsaure Flavanilin ausgesalzen; durch Wiederauflösen in heissem Wasser und Zusatz von etwas Kochsalz erhält man  $\frac{1}{2}$  g reines krystallisirtes salzsaures  $\alpha$ -p-Amidophenyl- $\gamma$ -Methylchinolin (Flavanilin):



Geigy, Königs, \*B. 18, 2406. Darstellung von  $\gamma$ -Phenylchinaldin durch Kondensation von o-Amidobenzophenon und Aceton mit Kalilauge:

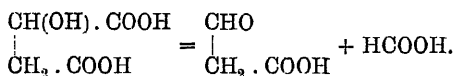


## 9. Wasserabspaltung aus Aldehydcarbonsäuren.

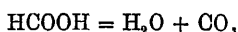
Von der Klasse der Aldehydcarbonsäuren kommt hier nur ein Vertreter in Betracht, die Formylessigsäure oder Malonaldehydsäure, der Halbaldehyd der Malonsäure. Dieser Körper besitzt eine solche Neigung zu Kondensationen, dass er bis jetzt weder als freie Säure noch als Ester, sondern nur in Form der daraus unmittelbar entstehenden Kondensationsprodukte bekannt ist.

I. Kondensation mehrerer Moleküle von Formylessigsäure oder Formylessigsäureester.

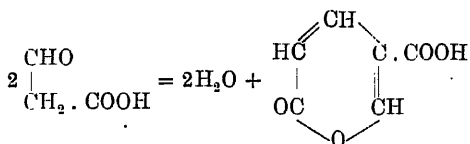
Die Aepfelsäure zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzink quantitativ in Formylessigsäure und Ameisensäure:



Unter den Versuchsbedingungen spaltet sich die Ameisensäure sofort in Wasser und Kohlenoxyd:

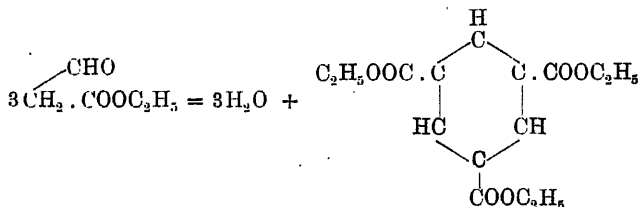


die Formylessigsäure kondensirt sich unter Wasserabspaltung fast quantitativ zu Cumalinsäure:



*v. Pechmann*, \*B. 17, 936. *v. Pechmann, Welsh*, B. 17, 2384. Darstellung der Cumalinsäure.

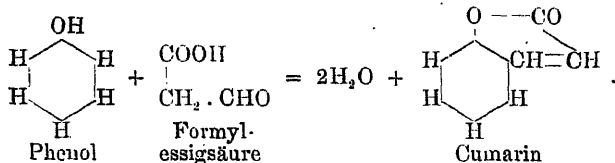
Bei der Darstellung des Formylessigesters aus Essigester und Ameisenester mittels Natrium (siehe Bd. I, 52) treten sofort 3 Mol. des Aldehydsäureesters unter Abgabe von 3 Mol. Wasser zu Trimesinsäuretriäthylester zusammen:



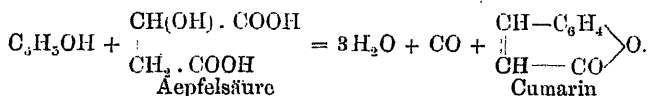
*Piutti*, B. 20, 538. Bildung des Trimesinsäureesters.

II. Kondensation von Formylessigsäure mit Phenolen — Synthese von Cumarinen.

Mit Phenolen setzt sich die Formylessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure um zu Laktonen der o-Cumarsäurereihe, Cumarinen:



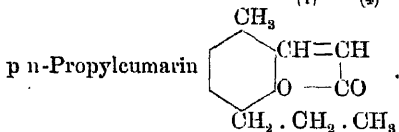
Wie bei der oben besprochenen Synthese der Cumalinsäure dient auch hier die Aepfelsäure als Ausgangsmaterial; mit concentrirter Schwefelsäure und Phenolen erhitzt, zerfällt sie in Kohlenoxyd, Wasser und Formylessigsäure, welche sogleich unter Wasserabspaltung sich mit dem Phenol vereinigt, so dass der Vorgang sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen lässt:



Diese durch v. PECHMANN 1884 entdeckte Synthese ist ziemlich allgemein anwendbar; alle untersuchten Phenole mit Ausnahme des Phloroglucins  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  sind zu der Reaction befähigt; gute Ausbeute an Cumarinen liefern Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  und Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , unbefriedigende Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Thymol  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2) \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ,  $\alpha$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-OH}$ ,  $\beta$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-OH}$  und Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

v. Pechmann, Welsh, B. 17, 1846. Aus Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  und Äpfelsäure  $\text{HOOC} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  Cumarin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array}$ .

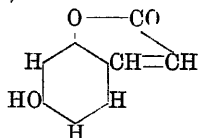
S. 1647. Aus Thymol  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  und Äpfelsäure o-Methyl-



S. 1651. Aus  $\beta$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-OH}$  und Äpfelsäure  $\beta$ -Naphthocumarin  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array}$ , isomer mit dem  $\beta$ -Naphthocumarin von Kaufmann aus  $\beta$ -Naphthaldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \beta\text{-OH} \end{array}$  (Bd. I, 239).

*v. Peckmann*, \*B. 17, 932. Ein Gemisch von gleichmolekularen Mengen Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  und Aepfelsäure wird mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure übergossen und rasch bis zum Beginn des Schäumens erhitzt; von nun an setzt sich die Reaktion ohne Wärmezufuhr fort, und nach wenigen Minuten zeigt das Aufhören der Gasentwicklung die Vollendung an; jetzt wird die Schmelze in die fünf-fache Menge Eiswasser eingegossen, die nach längerem Stehen ab-geschiedene Krystallmasse durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt und schliesslich aus heissem, verdünntem Weingeist umkrystalli-

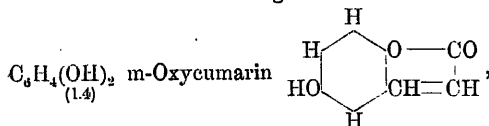
sirt; die Ausbeute an Umbelliferon



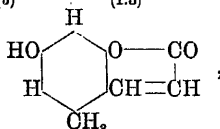
beträgt 50% der

berechneten Menge.

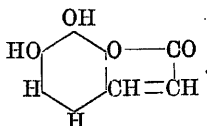
S. 1648. Nach dem gleichen Verfahren erhält man aus Hydrochinon



(S. 1649) aus Orcin  $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  Homoumbelliferon



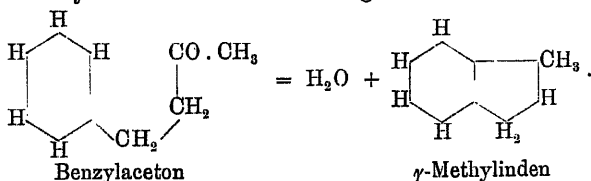
aus Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$  Daphnetin



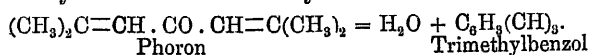
### III. Wasserabspaltung aus Ketonen.

#### 1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Ketonen:

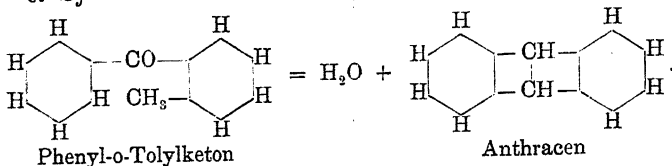
##### a. Synthese von Abkömmlingen des Indens:



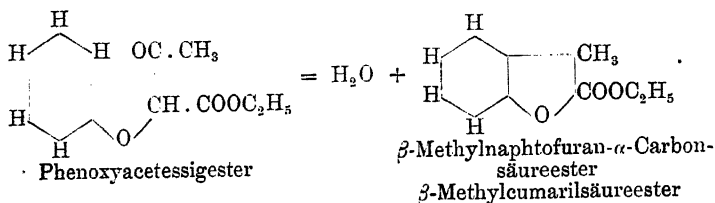
##### b. Synthese von Trimethylbenzol aus Phoron:



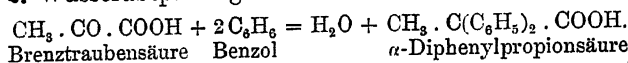
## c. Synthese von Anthracenen:



## d. Synthese von Furancarbonsäureestern (Cumarilsäureestern) aus Phenoxyacetessigestern:

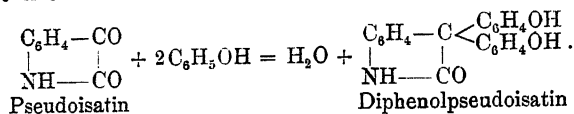


## 2. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Kohlenwasserstoffen:

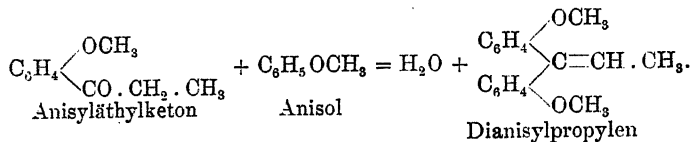


## 3. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Phenolen und Phenoläthern.

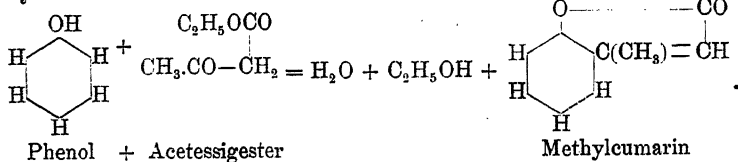
## a. Kondensation von Isatin mit Phenolen:



## b. Kondensation von Aetherketonen mit Phenoläthern:



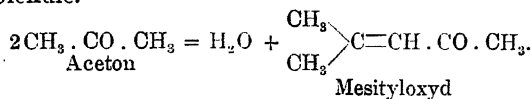
## c. Kondensation von Ketoncarbonsäuren mit Phenolen — Synthese von Cumarinen:



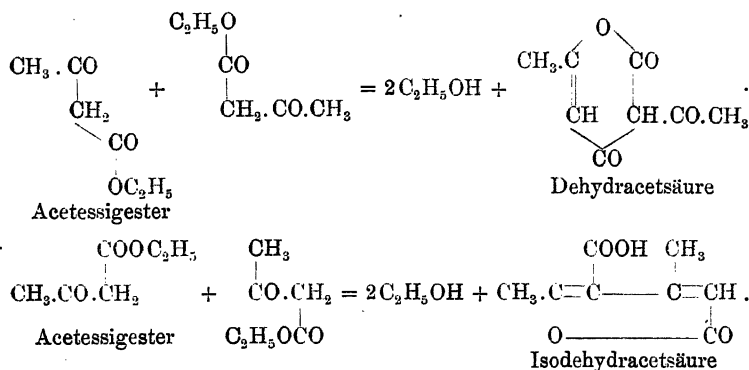


# 1. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Ketonen und Aldehyden.

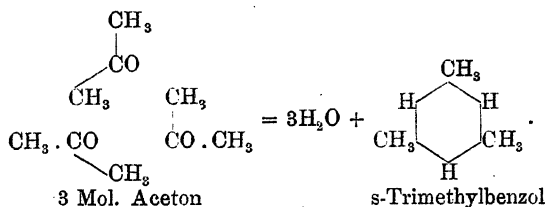
## a. Bildung ungesättigter Ketone durch Kondensation zweier Ketonmoleküle.



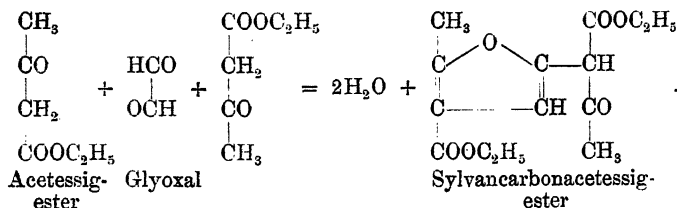
## Anhang: Kondensation zweier Moleküle Acetessigester.



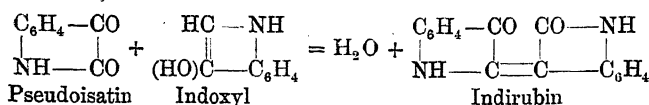
## b. Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Kondensation von je drei Ketonmolekülen.



## c. Kondensation von Acetessigester mit Dialdehyden, Di- ketonen und Chinonen.

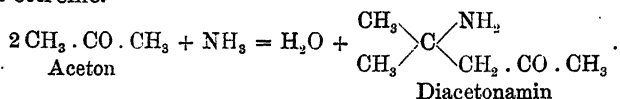


## d. Kondensation von Ketonen aus der Gruppe des Isatins.

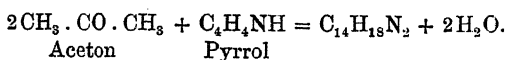


## 5. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Ammoniak und Aminen.

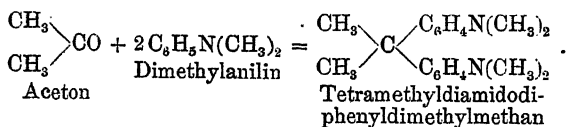
## a. Kondensation von Aceton mit Ammoniak und Aminen der Fettreihe.



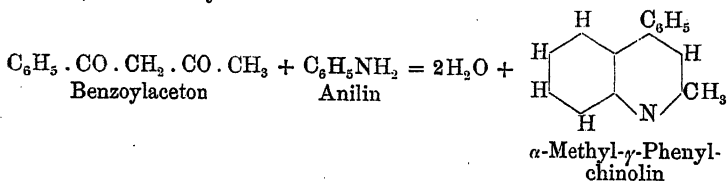
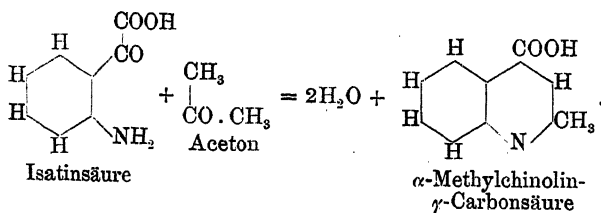
## b. Kondensation von Ketonen der Fettreihe mit Pyrrol.



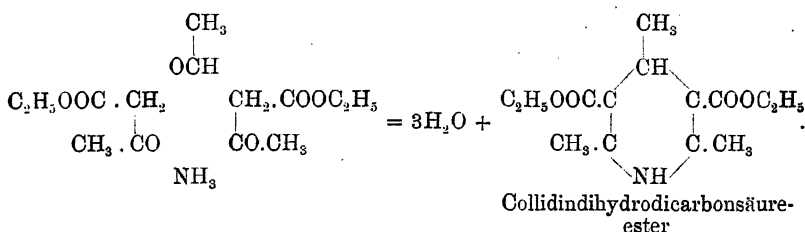
## c. Kondensation von Ketonen mit aromatischen Aminen.



## d. Kondensation von Diketonen mit primären aromatischen Aminen, Chinolinsynthese von C. BEYER.

e. Wasserabspaltung aus Amidoketonsäuren mit Ketonen, Synthese von Chinolin- $\gamma$ -Carbonsäuren.

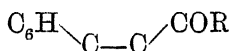
f. Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniakern bzw. Aldehyden und Ammoniak oder Aminen, Synthese von Pyridindihydrodicarbonsäureestern (Hantzsch).



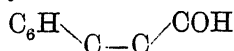
# 1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Ketonen.

## a. Synthese von Indenderivaten aus Ketonen.

Die Schliessung des Indenringes durch Abspaltung von Wasser erfolgt bei Ketonen von der allgemeinen Formel



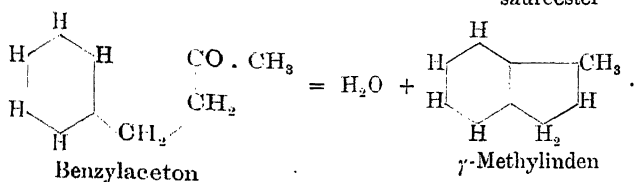
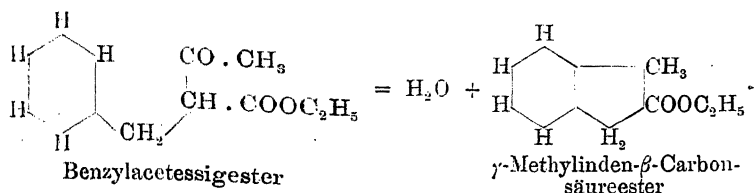
leichter als bei Aldehyden von der Form



(siehe S. 192). Denn während solche Aldehyde gleichzeitig

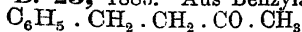
- a. eine Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe (Carbonylgruppe) enthalten,
- b. gesättigt sein oder beim Kondensationsverfahren gesättigt werden,
- c. im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter besitzen

müssen, fällt für die Ketone die Forderung (c) einer Substitution im Benzolkern weg; ausserdem kann auch die Forderung (a) einer Seitenkette in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl in Wegfall kommen, allein dann sind die Ausbeuten an Indenen minimal. Die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen die Bildung von Indenen aus Benzylacetessigester (Keton mit Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl) und Benzylaceton (Keton ohne eine solche Seitenkette).

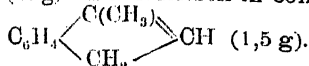


Die Wasserentziehung wird entweder durch concentrirte Schwefelsäure oder bei Nitroketonen unter gleichzeitiger Reduktion durch Zinn und Salzsäure bewerkstelligt.

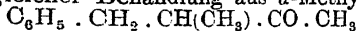
v. Miller, Rohde, B. 23, 1883. Aus Benzylacetone



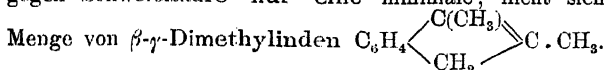
(45 g) durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (360 g)  $\gamma$ -Methylinden



S. 1884. Bei gleicher Behandlung aus  $\alpha$ -Methylbenzylacetone



in Folge der geringen Widerstandsfähigkeit des Kondensationsproductes gegen Schwefelsäure nur eine minimale, nicht sicher festzustellende

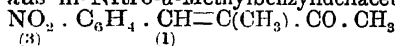


v. Pechmann, B. 16, 516. Roser, B. 20, 1574. A. 247, 157. Beim

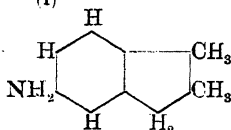
Lösen von Benzylacetessigester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in concen-

trirter Schwefelsäure tritt gleichzeitig Verseifung und Kondensation zu  $\gamma$ -Methylinden- $\beta$ -Carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$  ein.

v. Miller, Rohde, B. 23, 1885. Durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht aus m-Nitro- $\alpha$ -Methylbenzylidenacetone

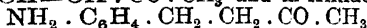


m-Amido- $\beta$ - $\gamma$ -Dimethylinden



; m-Nitrobenzyliden-

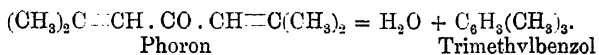
acetone  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und m-Amidobenzylacetone



liefern unter diesen Umständen kein Inden.

b. Synthese von Homologen des Benzols durch intramolekulare Wasserabspaltung aus ungesättigten Ketonen.

Die einzige hierher gehörige Reaktion ist die Umwandlung des Phorons in Pseudocumol oder Mesitylen, je nach Wahl des Kondensationsmittels:



In Folge des Interesses, welches diese eigenthümliche Bildungsweise auf sich zog, war sie vielfach Gegenstand eingehender Untersuchung, ohne dass bis jetzt Aufklärung darüber gewonnen wurde, warum Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel aus Phoron s-Trimethylbenzol (Mesitylen)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ,<sup>(1.3.5)</sup> Phosphorpentoxyd oder Chlorzink aber a-Trimethylbenzol (Pseudocumol)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ <sup>(1.3.4)</sup> erzeugt. Als Darstellungsmethode findet die Reaktion keine Verwendung. Ob bei der Synthese von Homologen des Mesitylens durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen Körper aus der Reihe des Phorons als nothwendige Zwischenprodukte auftreten, ist nicht nachgewiesen.

Gerhardt, *Liës-Bodart*, A. 72, 294. *Fittig*, A. 112, 313. *Baeyer*, A. 140, 303. *Jacobsen*, A. 146, 103. \*B. 10, 855. Bei der Destillation einer Mischung aus Phoron  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Phosphorpentoxyd und Quarzsand erhält man Pseudocumol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ <sup>(1.3.4)</sup> neben sehr geringen Mengen von m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ <sup>(1.3)</sup>; zugleich findet un-

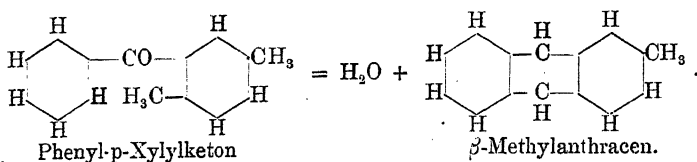
beträchtliche Rückbildung von Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  statt. Chlorzink anstatt Phosphorpentoxyd liefert die nämlichen Produkte.

Claisen, \*A. 180, 18. B. 7, 1169. *Jacobsen*, \*B. 10, 858. Durch Destillation von Phoron  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  mit Schwefelsäure und Sand entsteht Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ <sup>(1.3.5)</sup> ohne Spur von Pseudocumol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ <sup>(1.3.4)</sup>; daneben reichliche Rückbildung von Aceton



c. Synthese von Anthracenen.

Homologe des Benzophenons, welche in einem Benzolkern Methyl, im andern Wasserstoff in Orthostellung zum Carbonyl besitzen, können durch intramolekulare Wasserabspaltung in Anthracene übergehen:



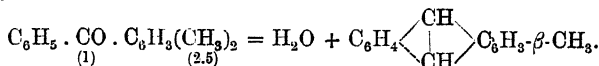
Diese Reaktion, deren erstes Beispiel im Jahre 1874 von BEHR und VAN DORP beobachtet wurde, ist nicht allgemein; denn bei einer Reihe von Ketonen, welche zufolge ihrer Struktur sich zu Anthracenen kondensiren lassen sollten, gelingt dies nicht, ohne dass sich ein Grund dafür erkennen lässt. Die Ausbeuten sind auch in den Fällen, wo die Umsetzung leicht vor sich geht, nur mittelmässig. Es rührt dies wohl davon her, dass die Umwandlung eines Ketones in das entsprechende Anthracen keineswegs ein so einfacher Vorgang ist, wie es auf den ersten Blick erscheint; denn ausser der Wasserabspaltung muss auch noch gleichzeitig Wanderung eines Wasserstoffatoms an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Carbonylgruppe stattfinden. Gerade diese Wanderung erscheint als ein wesentlich erschwerendes Moment; in der That bilden sich aus solchen Ketonen, welche sich unerwarteter Weise nicht in Anthracene umwandeln lassen, bei andauerndem Erhitzen geringe Mengen der entsprechenden Anthrachinone und während aus Phenyl-o-Tolylylketon erst oberhalb 300° Anthracen entsteht, bedarf es zur Bildung von Anthrachinon nur der Erwärmung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure — die Oxydation zu Anthrachinon macht eben das Wandern eines Wasserstoffatoms überflüssig. Mit obiger Auffassung stimmt ferner die Thatsache überein, dass die Kondensation zu Anthracenen bei solchen Ketonen, welche beim Erhitzen für sich allein kein Wasser abspalten, auch durch Zusatz wasserentziehender Mittel nicht herbeigeführt werden kann.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse hat das Verfahren als Darstellungsmethode insofern eine gewisse Wichtigkeit, als es der einzige Weg zur Gewinnung einiger Homologen des Anthracens ist.

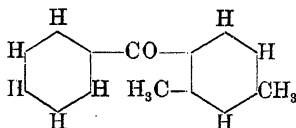
Behr, van Dorp, B. 7, 17. Beim Erhitzen von Phenyl-o-Tolylylketon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  mit Zinkstaub bildet sich Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .

*Elbs*, J. pr. 33, 185—188. Allgemeines über die Synthese von Homologen des Anthracens aus Homologen des Diphenylketons.

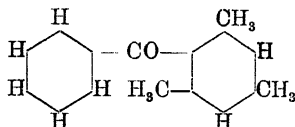
*Elbs, Larsen*, B. 17, 2848. J. pr. 35, 474. *Elbs*, \*J. pr. 41, 3; B. 23, R 198. Darstellung von  $\beta$ -Methylantracen durch zwölfstündiges Kochen von Phenyl-p-Xylylketon; Ausbeute 10%—20% der berechneten Menge.



*Elbs*, J. pr. 35, 471; 487; 492. Weder Phenyl-m-Xylylketon

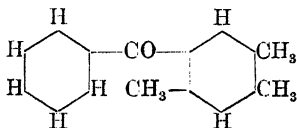


noch Phenylmesitylketon



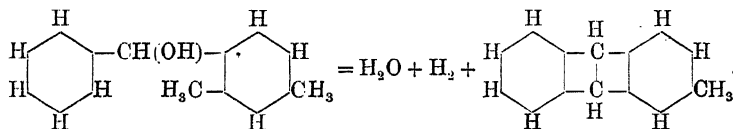
und Phenyl-

pseudocumylketon



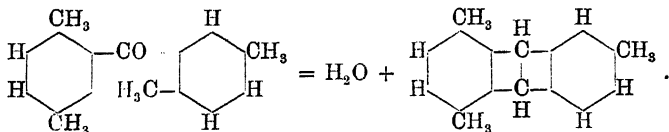
kondensieren sich zu den

entsprechenden Anthracenen; man erhält bei andauerndem Sieden lediglich sehr geringe Mengen von methylieren Anthrachinonen, deren Entstehung sich am einfachsten so erklärt, dass bei anhaltendem Kochen durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in hoher Temperatur gleichzeitig Oxydation und Kondensation stattfindet. Während das m-Xylylphenylketon kein  $\beta$ -Methylantracen liefert, ist dies eigenthümlicherweise beim m-Xylylphenylcarbinol der Fall; die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



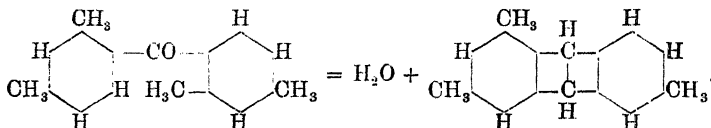
Diese Beobachtung spricht wiederum dafür, dass das Haupthinderniss für die Bildung von Anthracenen aus Ketonen die erforderliche Wanderung eines Wasserstoffatoms ist; hier fällt dieselbe weg zu Gunsten einer Abspaltung von Wasserstoff. *Elbs*, J. pr. 35, 472; 41, 3.)

*Elbs, Olberg*, B. 19, 409. \*J. pr. 35, 482. 41, 140; B. 23, R 198. Darstellung von (1.4.2<sub>1</sub>)-Trimethylantracen aus Di-p-Xylylketon:

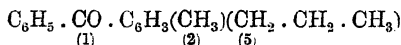


In einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse wird das Keton etwa 6 Stunden lang so im Sieden erhalten, dass ein warmer Luftstrom den Retortenhals umspült und die Luftkühlung ausreicht, um die Keton-dämpfe zu verdichten, während das abgespaltene Wasser als Dampf entweicht. Schliesslich wird aus der Retorte destilliert, das krystallinisch erstarrte Destillat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol unter heftigem Schütteln gekocht und nach dem Erkalten an der Saugpumpe filtrirt. Man erhält so 20%—25% vom Gewichte des Ketons an reinem Trimethylantracen; in der Mutterlauge bleibt neben etwas Trimethylantracen und anderen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich unverändertes Keton zurück, ein Gemenge, welches, nach dem Trocknen nochmals in der oben beschriebenen Weise behandelt, wiederum eine beträchtliche Menge, allerdings weniger leicht zu reinigendes Trimethylantracen liefert.

*Elbs*, \*J. pr. 41, 142; B. 23, R 198. Auf gleiche Art aus Dim-Xylylketon (1.3.3<sub>1</sub>)-Trimethylantracen; Ausbeute 20%—25% der berechneten Menge.



*Euls*, J. pr. 35, 496. Phenyl-p-Cymylketon



liefert beim Erhitzen für sich oder mit Kondensationsmitteln kein Propyl-

anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , sondern bloß etwas ein-

faches Anthracen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , das wohl aus etwas beigemengtem

Phenyl-o-Tolylketon  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  entsteht.

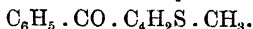
(1)                      (2)

*Ernst*, B. 19, 3279. Thienyl-o-Tolylketon  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

(1)                      (2)

spaltet beim Erhitzen zwar Wasser ab, verharzt aber dabei vollständig und liefert keinen dem Anthracen ähnlichen Körper.

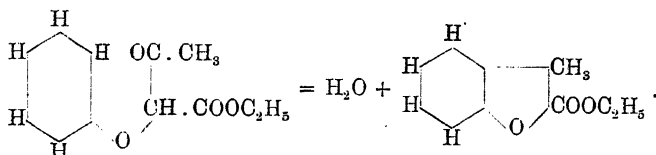
S. 3280. Ebenso verhält sich Phenylthiotolylketon



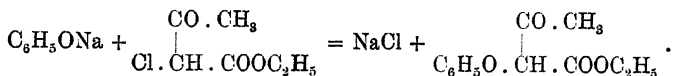
d. Synthese von Furancarbonsäureestern (Cumarilsäureestern) aus Phenoxyacetessigestern.

Durch Abspaltung von Wasser verwandelt sich Phenoxyacetessigester in  $\beta$ -Methylnaphtofuran- $\alpha$ -Carbonsäureester ( $\beta$ -Methylcumarilsäureester):



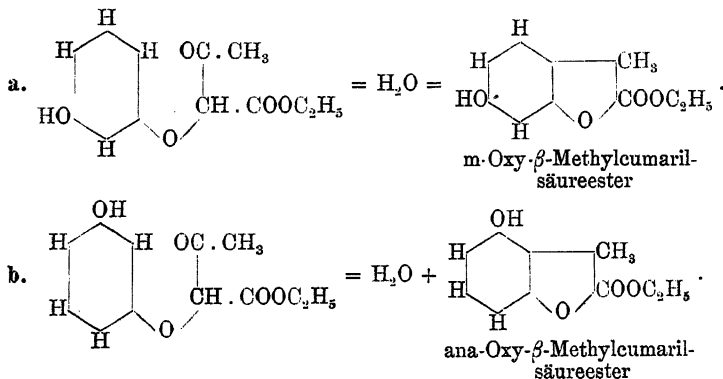


Den Phenoxyacetessigester erhält man durch Umsetzung von Phenolnatrium mit Chloracetessigester:

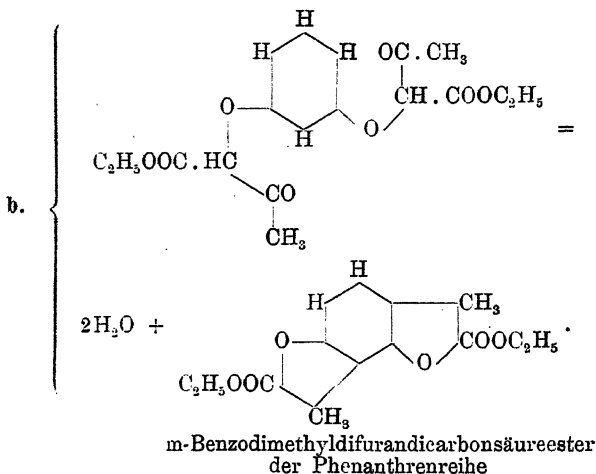
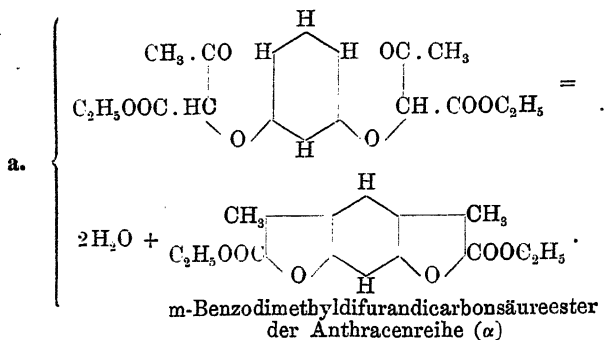


Beide Reaktionen lassen sich auf Homologe des Phenols und auf mehrwerthige Phenole ausdehnen. Die Reaktionsprodukte sind häufig recht complicirte Gemenge von Furan-derivaten; geht man beispielsweise vom Resorcin aus, so reagirt dasselbe sowohl in Form seiner Mononatriumverbindung mit je einem Molekül Chloracetessigester als auch in Form seiner Dinatriumverbindung mit je zwei Molekülen des Esters und zwar in Folge der nicht glatt verlaufenden Umsetzung einerlei, ob man Mono- oder Dinatriumresorcin verwendet. Vom Resorcyldiacetessigester leiten sich zwei Oxycumarilsäuren, nämlich ein Meta- und ein Anaderivat ab und ebenso aus dem Resorcyldiacetessigester zwei isomere Benzodifuranabkömmlinge, wovon der eine anthracenartige, der andere phenanthrenartige Struktur besitzt:

#### I. Kondensationsprodukte des Resorcyldiacetessigesters:



## II. Kondensationsprodukte des Resorcyldiacetessigesters:

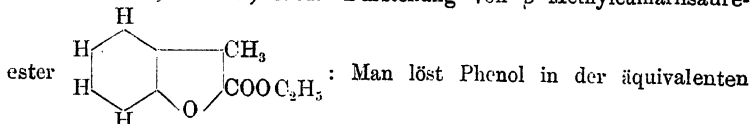


Drei dieser vier theoretisch zu erwartenden Körper, Ia, IIa und IIb, sind thatsächlich beobachtet worden.

Ueber das praktische Verfahren bei der Ausführung der Synthese lässt sich wenig Allgemeines sagen. Die Phenoxacetessigester müssen manchmal durch Umsetzung von Chloracetessigester mit trockenem Phenolnatrium ohne Lösungsmittel, manchmal unter Zusatz von Alkohol dargestellt werden. In einigen Fällen tritt unmittelbar die Kondensation zugleich mit der Bildung der Phenoxacetessigester ein, in anderen muss sie durch Auflösen der Ester in Schwefelsäure herbeigeführt werden. Gewöhnlich sind die Ausbeuten nicht besonders

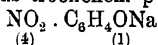
günstig. Das Verfahren, entdeckt von HANTZSCH im Jahre 1886, eröffnet einen wichtigen Zugang zu hochmolekularen Abkömmlingen des Furans.

Hantzsch, \*B. 19, 1291. Darstellung von  $\beta$ -Methylcumarilsäure-

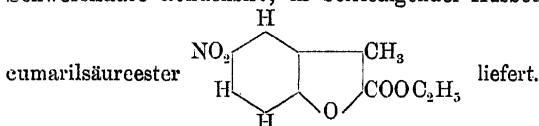


Menge alkoholischem Natriumäthylat, dampft ab, trocknet im Wasserstoffstrome bei  $100^{\circ}$ – $110^{\circ}$  und fügt eine gleichmolekulare Menge Chloracetessigester zu. Die von selbst oder nach gelindem Erwärmen eintretende Reaktion ist sehr heftig und verlangt gute Kühlung; schliesslich wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Produkt wäscht man in ätherischer Lösung mit Wasser, destillirt den Aether ab, trocknet das rückständige Oel, löst es unter Kühlung im gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und lässt einige Stunden bei Zimmerwärme stehen; dann wird in Wasser eingetragen, der Niederschlag in Aether aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Verdunstung überlassen, worauf der  $\beta$ -Methylcumarilsäureester allmählich krystallisirt; die Reinigung erzielt man durch Kochen desselben in benzolischer Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren.

Nuth, B. 20, 1332. Aus trockenem p-Nitrophenolnatrium



mit Chloracetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in heftiger Reaktion p-Nitrophenoxylacetessigester  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , welcher, mit Schwefelsäure condensirt, in befriedigender Ausbeute p-Nitro- $\beta$ -Methyl-

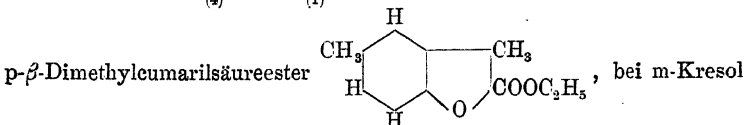


S. 1334. m-Nitrophenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  reagirt viel schlechter und o-Nitrophenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  gar nicht.

(2) (1)

Nuth, B. 20, 1334. Hantzsch, Lang, B. 19, 1299. Einen ähnlichen Unterschied wie die drei Nitrophenole zeigen bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit die drei stellungsisomeren Kresole bei gleicher Behandlung. p-Kresolnatrium  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$  liefert in befriedigender Ausbeute

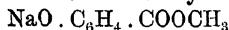
(4) (1)



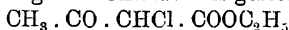
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  ist das Ergebniss mangelhaft und bei o-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  ganz ungenügend.

(3) (1) (2) (1)

Nuth, B. 20, 1344. Aus Natriumsalicylsäuremethylester



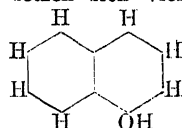
entsteht durch Einwirkung von Chloracetessigester



nur Salicylsäuremethylester  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3$ , kein Furanderivat.

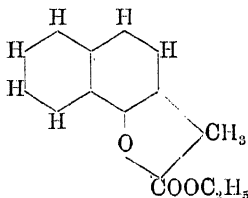
Hantzsch, Pfeiffer, \*B. 19, 1302. Die Naphtole setzen sich viel

glatter um als das gewöhnliche Phenol. Aus  $\alpha$ -Naphtol

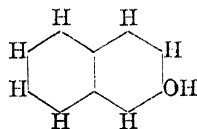


erhält man durch Verarbeitung in der oben für das Phenol beschriebenen Weise 35% der theoretischen Ausbeute an  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Naphtofuran-

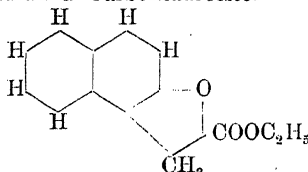
$\alpha$ -Carbonsäureester



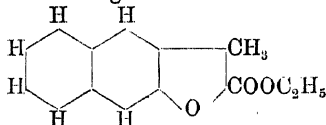
S. 1304. Ganz ebenso entsteht aus  $\beta$ -Naphtol



$\beta$ -Methyl- $\beta$ -Naphtofuran- $\alpha$ -Carbonsäureester



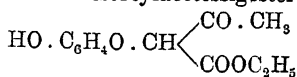
die zweite für die Substanz mögliche Strukturformel:



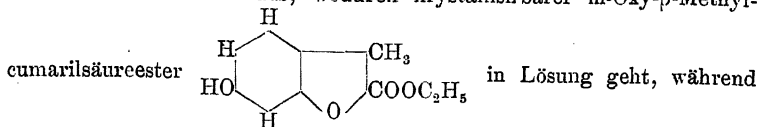
erscheint bei der grossen Aehnlichkeit der beiden aus  $\alpha$ -Naphtol und aus  $\beta$ -Naphtol abstammenden Furanverbindungen unwahrscheinlich, da sie einem Furan der Anthracenreihe entspräche, während die erste Formel ein dem  $\alpha$ -Produkt analoges Furanderivat der Phenanthrenreihe versinnbildlicht.

Hantzsch, \*B. 19, 2927. Zu einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (1 Mol.) giebt man Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (1 Mol.) und Chloracetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (1 Mol.) und kocht

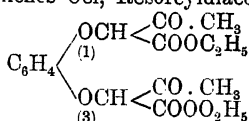
bis zum Eintritt neutraler Reaktion, wodurch zugleich die Kondensation des ursprünglich gebildeten Resorcyliacetessigester



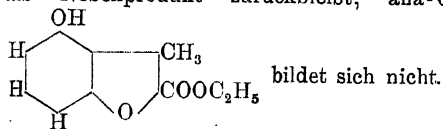
vor sich geht. Dann destillirt man den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Benzol aus, wodurch krystallisirbarer m-Oxy-β-Methyl-



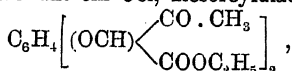
ein in Benzol fast unlösliches Oel, Resorcyldiacetessigester



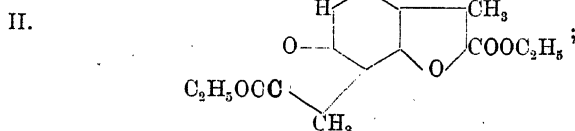
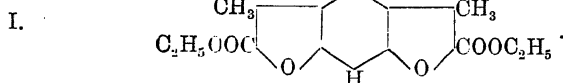
als Nebenprodukt zurückbleibt; ana-Oxy-β-Methylcumarilsäureester



S. 2930. Aus trockenem Dinatriumresorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})_2$  (1 Mol.) und Chloracetessigester (2 Mol.) entsteht neben m-Oxymethylcumarilsäureester als Hauptprodukt ein Oel, Resorcyldiacetessigester



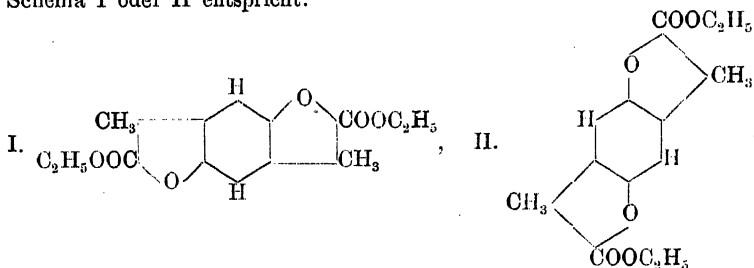
welches durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure zwei isomere (α-) und (β)-m-Benzodimethyldifurandicarbonsäureester liefert. Dieselben entsprechen den beiden Formeln:



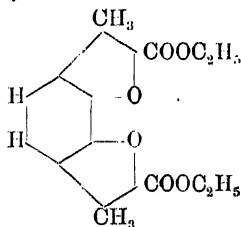
vorerst ist jedoch nicht sicher zu entscheiden, welchem der beiden Isomeren die eine und welchem die andere Formel zukommt.

Nuth, B. 20, 1834. Aus Mononatriumhydrochinon  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$  wie aus Dinatriumhydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})_2$  entsteht nur ein p-Benzo-

dimethyldifurandicarbonsäureester; unentschieden, ob derselbe dem Schema I oder II entspricht:

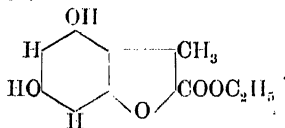


S. 1337. Aus Dinatriumbrenzkatechin  $C_6H_4(ONa)_2$  <sup>(1,2)</sup> in sehr schlechter Ausbeute o-Benzodimethyldifurandicarbonsäureester

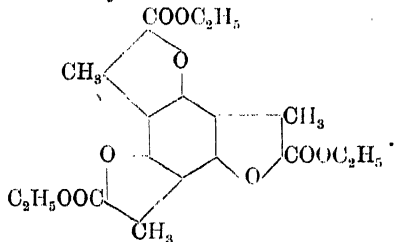


S. 1336. Dinatriumdioxyterephthalsäureester  $(NaO)_2C_6H_2(COOC_2H_5)_2$  <sup>(2,5)</sup> <sup>(1,4)</sup> verhält sich wie Natriumsalicylsäureester; er liefert kein Furerivat, sondern bildet einfach den Ester zurück.

Lang, B. 19, 2934. Aus Mononatriumphloroglucin  $(HO)_3C_6H_3ONa$  <sup>(3,5)</sup> <sup>(1)</sup> in alkoholischer Lösung mit Chloracetessigester unter gleichzeitiger Kondensation m-s-Dioxy- $\beta$ -Methyleumarilsäureester

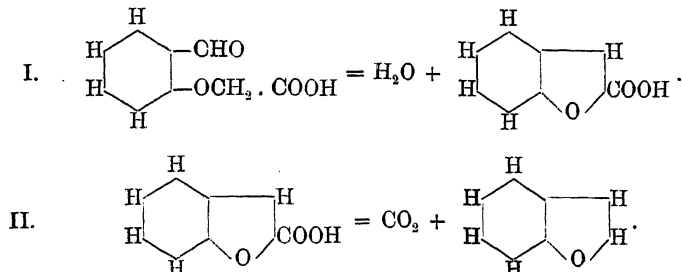


S. 2935. Aus trockenem Trinatriumphloroglucin  $C_6H_3(ONa)_3$  <sup>(1,3,5)</sup> durch Umsetzung mit Chloracetessigester und nachherige Kondensation mit Schwefelsäure Benzotrimethyltrifurantricarbonsäureester



Eine gewisse Analogie mit obigen Synthesen von Furan-derivaten zeigt die Bildung von Cumaron aus o-Aldehydphenoxyessigsäure:

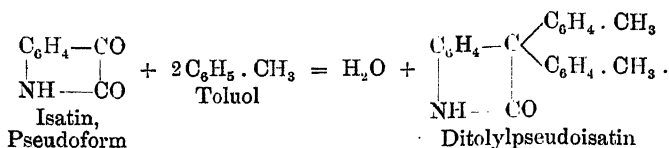
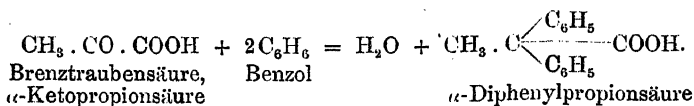
Rössing, B. 17, 3000. Wenn man o-Aldehydphenoxyessigsäure mit einem wasserentziehend wirkenden Gemische aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht, so erhält man Cumaron; wahrscheinlich entsteht zuerst Cumarilsäure, welche dann unter Abspaltung von Kohlensäure in Cumaron übergeht:



Die Ketone theilen mit den Aldehyden die Eigenschaft, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen in der Weise zu kondensiren, dass das Sauerstoffatom der Aldehyd- bzw. Carbonylgruppe mit zwei Wasserstoffatomen aus zwei Benzolkernen als Wasser austritt. Während aber diese Umsetzung bei Aldehyden so leicht vor sich geht, dass sie in weitem Umfange als Darstellungsmethode hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, Phenole und Amine dient und selbst in den Fabrikbetrieb Eingang gefunden hat (Malachitgrün), verläuft sie bei Ketonen im Allgemeinen schwierig und nur dann einigermaßen glatt, wenn durch den Eintritt anderer Gruppen, z. B. Carboxyl, in die Ketone der Sauerstoff des Carbonyls beweglicher gemacht worden ist.

## 2. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Kohlenwasserstoffen.

Einfache Ketone sind zu dieser Reaktion nicht befähigt, da sie leichter unter sich selbst als mit Kohlenwasserstoffen sich kondensiren; die Synthese ist beschränkt auf Ketoncarbonsäuren und deren Derivate.

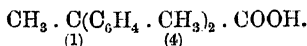


Als Kondensationsmittel dient kalte concentrirte Schwefelsäure.

*Böttger*, B. 14, 1595. Durch Eintragen von Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  in eine Lösung von Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  in concentrirte Schwefelsäure bei  $-10^\circ$  erhält man in guter Ausbeute α-Diphenylpropionsäure



S. 1596. Analog mit Toluol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  α-p-Ditolylpropionsäure



S. 1597. Ferner mit Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  α-p-Di-Aethylphenylpropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ . In gleicher Weise reagiren

m-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , Cumol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  und

Cymol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

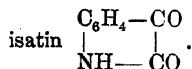
(1)      (4)

*Haiss*, \*B. 15, 1474. In 150 g auf  $-10^\circ$  abgekühlte conc. Schwefelsäure werden 10 g Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  eingetropft und, nachdem beide Säuren sich gemischt haben, unter stetigem Schütteln 30 g Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde ist die Kondensation vollendet, und es beginnen sich Krystalle abzuscheiden; man versetzt jetzt die Flüssigkeit mit 40 cem Alkohol von  $-5^\circ$ , schüttelt das Ganze tüchtig durcheinander, trennt mittels eines Scheidetrichters den weissen Krystallbrei von der mit Harz verunreinigten schwereren Schwefelsäure und krystallisiert ihn aus Aether oder Alkohol um; die Ausbeute an reiner α-p-Ditolylpropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$  beträgt 22 g.

(1)      (4)

*Baeyer*, *Lazarus*, B. 18, 2638. Aus Isatin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \\ | \\ \text{N} = \text{COH} \end{array}$  und Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  mit Schwefelsäure Ditolylpseudoisatin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{NH} \quad \text{CO} \end{array}$ ;

es verwandelt sich also zuvor das Isatin in das für sich unbekannte Pseudo-



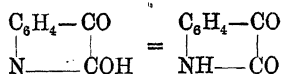
Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  reagirt unter diesen Umständen nicht mit Isatin.



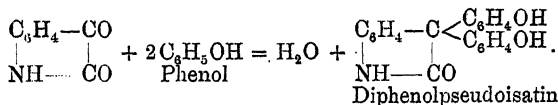
### 3. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Phenolen und Phenoläthern.

a. Kondensation von Isatin und von o-Diphenylenketonderivaten mit Phenolen und Phenoläthern.

Das Isatin reagiert in Gegenwart von Schwefelsäure mit Phenolen ganz analog wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffen; es verwandelt sich zuerst in Pseudoisatin:



und dieses setzt sich dann mit je 2 Mol. Phenol um:



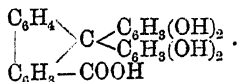
Baeyer, Lazarus, B. 18, 2641. Aus Isatin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \\ | \\ \text{N} \cdots \text{COH} \end{array}$  und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  durch Kondensation mit concentrirter Schwefelsäure Diphenolpseudoisatin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \\ | \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array}$ .  
S. 2642. Ebenso aus Anisol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  und Isatin Dianisylpseudoisatin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \\ | \\ \text{NH} \cdots \text{CO} \end{array}$ .

Die Struktur der Kondensationsprodukte, welche durch Einwirkung von Phenolen auf Diphenylenketon und Diphenylenketoncarbonsäure in Gegenwart von Zinntetrachlorid entstehen, ist noch nicht unzweifelhaft erkannt.

Gräbe, Mensching, B. 13, 1302. Gräbe, Aubin, A. 247, 284. Aus o-Diphenylenketon-o-Carbonsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH} \end{array}$  und aus o-Diphenylketon  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH} \end{array}$

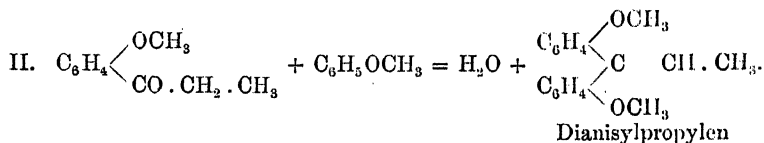
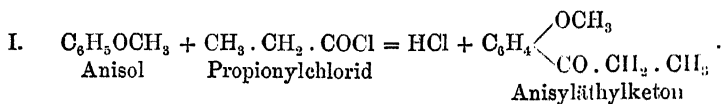
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH} \end{array}$  mit Phenol zwei Produkte, denen wahrscheinlich die Formeln  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \end{array}$  zukommen.

A. 247, 288. Analog aus Diphenylenketoncarbonsäure mit Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  eine Substanz von der Zusammensetzung



### b. Kondensation von Aetherketonen mit Phenoläthern.

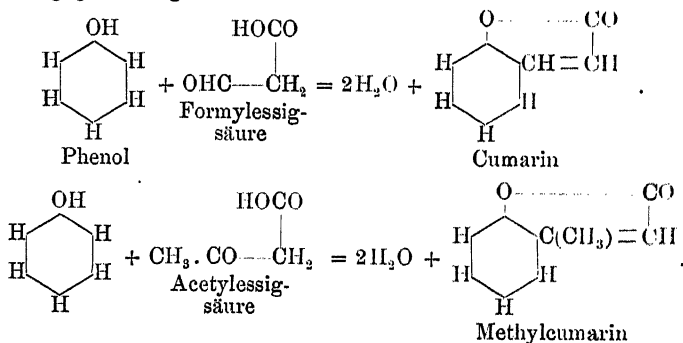
Bei der Synthese von Aetherketonen aus Phenoläthern und Säurechloriden nach der Methode von FRIEDEL-CRAFTS bilden sich manchmal als Nebenprodukte in erheblicher Menge hochmolekulare Phenoläther, die ihre Entstehung einer Kondensation zwischen dem ursprünglich gebildeten Aetherketon und dem angewendeten Phenoläther verdanken.



Siehe hierüber: *Gattermann*, B. 22, 1130. Bd. II, 168.

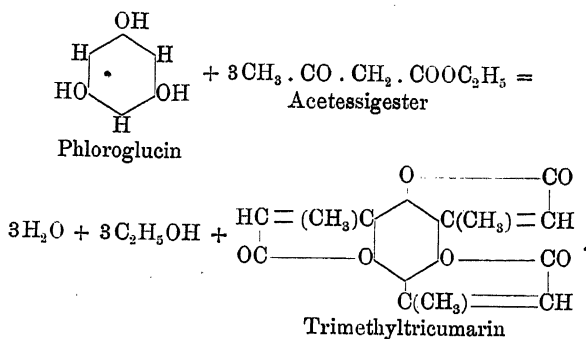
### c. Kondensation von Ketoncarbonsäureestern mit Phenolen — Synthese von Cumarinen.

Ungefähr gleichzeitig (1883—1884) fand v. PECHMANN zwei Wege, um von den Phenolen zu den Cumarinen zu gelangen; der eine geht aus von einer Aldehydsäure, der Formylessigsäure, der andere von einer Ketonensäure, der Acetylessigsäure; die Reaktionen sind ganz analog, wie man aus nachstehenden Bildungsgleichungen sofort ersieht:



Die beiden Methoden haben ferner die Eigenthümlichkeit gemeinsam, dass weder Formylessigsäure noch Acetylessigsäure

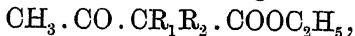
als Ausgangsmaterial erforderlich ist, da sich diese Verbindungen während der Reaktion durch die Einwirkung der als Kondensationsmittel dienenden concentrirten Schwefelsäure aus Aepfelsäure bezw. Acetessigester bilden. Ganz wie bei der Synthese von Cumarinen mittels Formylessigsäure (Bd. II, S. 221) liefern auch bei der mittels Acetessigsäure die mehrwerthigen Phenole gute, die einwerthigen schlechte Ausbeuten. Manche mehrwerthigen Phenole reagiren so leicht, dass die Cumarinbildung am nämlichen Molekül zwei und drei Mal erfolgt, also Di- und Tricumarine entstehen:



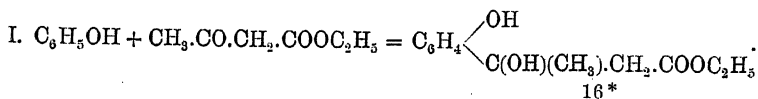
Wie vorauszusehen, lässt sich diese Cumarinsynthese auch ausdehnen auf den Benzoylessigester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und auf monosubstituirte Acetessigester

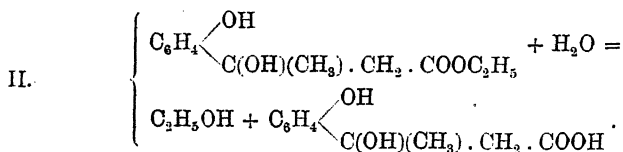


nicht aber auf disubstituirte Acetessigester



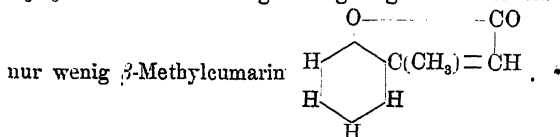
weil hier das an der Umsetzung betheiligte Wasserstoffatom fehlt. Es steht nichts im Wege, den Verlauf der Reaktion so aufzufassen, dass sie in nahe Beziehung zur PERKIN'schen Cumarinsynthese aus Salicylaldehyd und Natriumacetat (Bd. I, 236) tritt; in diesem Sinne fände zunächst Addition, dann Verseifung des Esters und Abspaltung zweier Moleküle Wasser durch Schliessung einer doppelten Bindung und Laktonbildung statt:



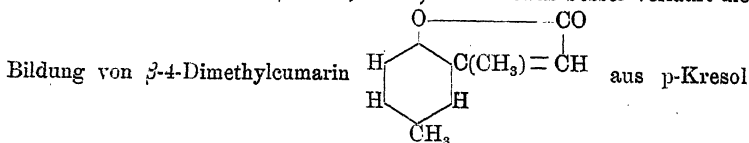


v. Pechmann, Duisberg, B. 16, 2119. Allgemeines über die Synthese von Cumarinen.

S. 2127. Aus Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  entsteht in Folge der geringen Reaktionsfähigkeit des Phenols



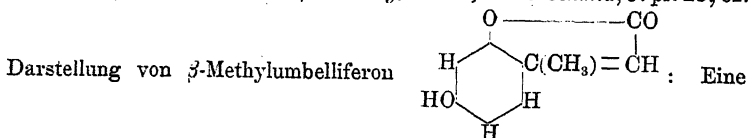
S. 2127. v. Pechmann, Cohen, B. 17, 2187. Etwas besser verläuft die



$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und Acetessigester.

B. 17, 2190. Analog aus  $\beta$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\beta\text{-OH}$   $\beta$ -Methyl- $\beta$ -naphthocumarin  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \beta\text{-O} \text{---} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \end{array}$ .

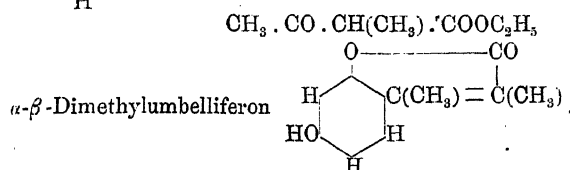
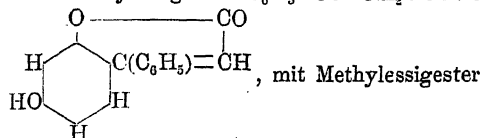
B. 17, 2129. v. Pechmann, Duisberg, \*B. 16, 2122. Schmid, J. pr. 25, 82.



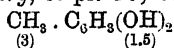
gleichmolekulare Mischung von Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  giesst man so langsam in die 4–5 fache Menge reinen Schwefelsäurehydrates ein, dass keine bedeutende Erwärmung stattfindet und lässt nach mehrstündigem Stehen die rothgelbe Lösung auf Eis tropfen. Es setzt sich dann ein nahezu farbloses, sandiges Pulver ab, welches bloß ausgewaschen, in kalter verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt zu werden braucht, um fast zu allen Zwecken genügend rein zu sein. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

B. 16, 2126. In gleicher Weise erhält man aus Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  <sup>(1,3)</sup>

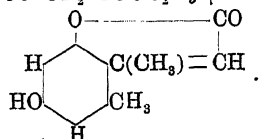
mit Benzoylessigester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$   $\beta$ -Phenylumbelliferon



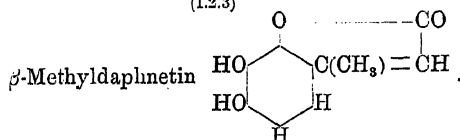
B. 17, 2188. Wittenberg, J. pr. 26, 69. Ebenso aus Orcin



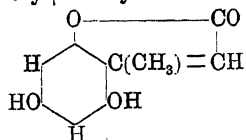
und Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$   $\beta$ -3-Dimethylumbelliferon



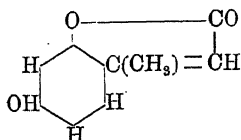
\*B. 16, 2127. 17, 2188. Wittenberg, J. pr. 26, 68. Analog aus Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  (1.2.3) und Acetessigester in quantitativer Ausbeute



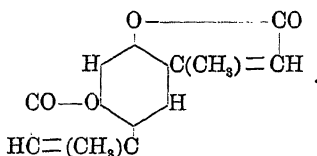
B. 17, 2189. In gleich guter Ausbeute aus Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  (1.3.5) und Acetessigester 3-5-Dioxy- $\beta$ -Methylcumarin



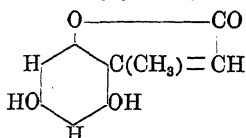
Hantzsch, Zürcher, \*B. 20, 1329. Durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (1 Mol.) (1.3) und Acetessigester (reichlich 2 Mol.) in concentrirter Schwefelsäure bildet sich neben viel  $\beta$ -Methylumbelliferon



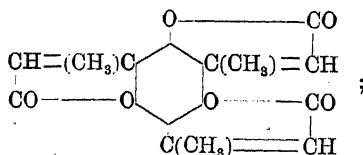
Dimethyldicumarin (etwa 10% der berechneten Menge)



S. 1330. Analog aus Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  (1 Mol.) und Acetessigester (3 Mol.) neben 3-5-Dioxy- $\beta$ -Methylcumarin<sup>(1,3,5)</sup>



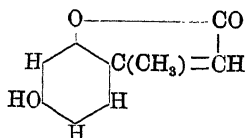
Trimethyltricumarin (unter 10% der theoretischen Ausbeute)



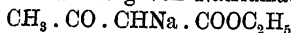
Oxydicumarine als Zwischenprodukte wurden nicht beobachtet.  
Aus Pyrogallol konnte kein Polycumarin erhalten werden.

*Schmid*, J. pr. 25, 81. *Wittenberg*, J. pr. 26, 66. Für die Synthese von Cumarinen aus Resorcin, Orcin und Pyrogallol mit Acetessigester lassen sich als Kondensationsmittel auch Chlorzink, Phosphoroxchlorid und Benzotrichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$  verwenden, jedoch erweist sich Schwefelsäure weitaus zweckmässiger.

*Michaël*, J. pr. 35, 454; B. 20, R 320. J. pr. 37, 469; B. 21, R 572. Die Darstellung von  $\beta$ -Methylumbelliferon



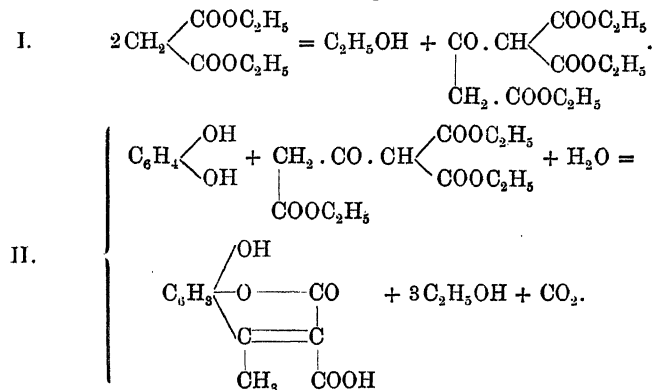
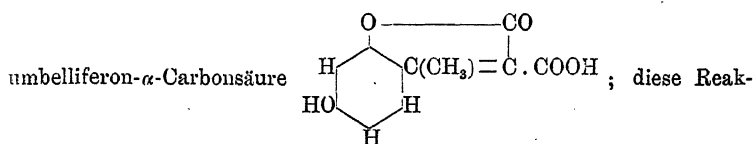
gelingt auch durch die Einwirkung von Natriumacetessigester



auf Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  oder noch besser durch Eintragen von festem<sup>(1,3)</sup>

Natriumäthylat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in eine Lösung von Resorcin in Acetessigester; im letzteren Falle ist die Ausbeute sehr gut. (Ueber die kondensierende Wirkung von Natriumalkoholaten siehe: *Claisen*, B. 20, 657. Bd. I, 263.)

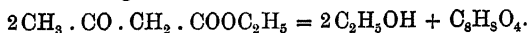
J. pr. 37, 469. Durch Kondensation von Resorcin mit Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  erhält man  $\beta$ -Methyl-



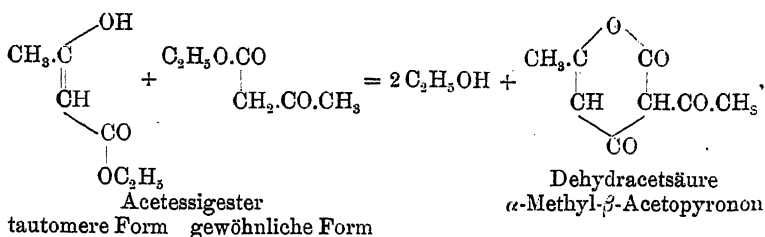
#### 4. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Ketonen und Aldehyden.

a. Bildung ungesättigter Ketone durch Kondensation zweier Ketonmoleküle.

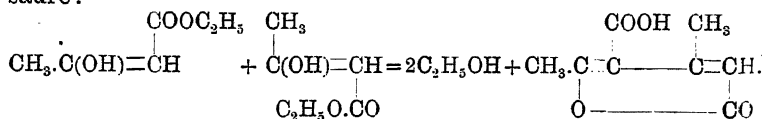
Für die hier in Betracht kommenden Reaktionen — Bildung von Mesityloxyd, Acetonbenzil, Chinogen u. s. w. — ist meistens nachgewiesen, dass primär einfache Addition, erst sekundär Wasserabspaltung stattfindet; dieselben sind aus diesem Grunde bei den Synthesen durch Addition, Bd. I, 256; 262; 263, besprochen mit Ausnahme der zwischen zwei Molekülen Acetessigester eintretenden Kondensationen. Acetessigester spaltet unter geeigneten Umständen 2 Mol. Alkohol ab nach der Gleichung:



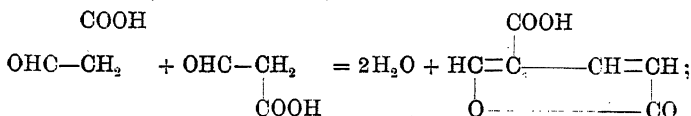
Es entstehen zwei isomere Körper  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , je nachdem der Austritt von Alkohol durch Erhitzung oder durch Zusatz von Schwefelsäure bewerkstelligt wird. Im ersteren Falle erhält man Dehydracetsäure =  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Acetopyronon:



im zweiten Falle Isodehydracetsäure = Mesitenlaktonecarbon-  
säure:

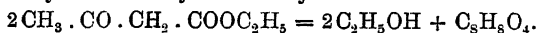


Der Uebergang von Acetessigester in Isodehydracetsäure  
ist völlig analog der Umwandlung von Formylessigsäure in  
Cumalinsäure (Bd. II, S. 221):

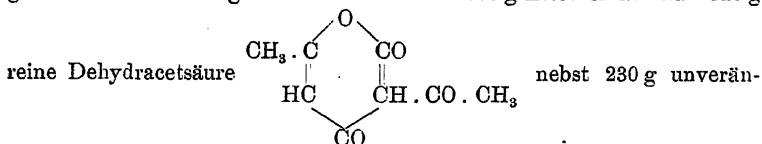


Isodehydracetsäure ist Dimethylcumalinsäure.

*Geuther*, J. 1865, 304. *Brandes*, J. 1866, 307. Bei wiederholter  
Destillation oder beim Kochen am Rückflusskühler bildet sich aus Acet-  
essigsäuremethyl- und Aethylester Dehydracetsäure:



*Oppenheim*, *Precht*, \*B. 9, 324. Acetessigesterdampf wird durch  
eine mit Bimssteinstücken gefüllte eiserne Röhre geleitet, welche nicht  
ganz auf dunkle Rothgluth erhitzt ist. Aus 900 g Ester erhält man 120 g



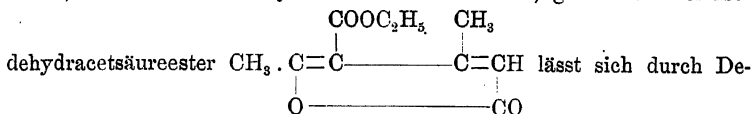
dertern Ester, welcher wiederum 51 g Säure liefert, so dass die Ausbeute  
23 %—24 % beträgt.

*Feist*, A. 257, 253. Aufklärung der Struktur der Dehydracetsäure.

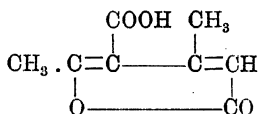
*Hantzsch*, \*A. 222, 4. B. 16, 740; 17, R 12. *Anschtitz*, *Bendix*,  
*Kerp*, \*A. 259, 148. 100 g Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  werden  
mit 250 g reiner concentrirter Schwefelsäure langsam und unter Ab-



kühlung versetzt; hierauf lässt man das Gemisch so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen (10—14 Tage), bis eine Probe desselben, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, nach einiger Zeit sich in ein Magma langer, weisser Nadelchen verwandelt. Jetzt wird die ganze Mischung unter Umrühren in die dreifache Raummenge Wasser eingegossen, mindestens 24 Stunden stehen gelassen und dann filtrirt. Die Krystallmasse wird in einer Mischung von Aether und Chloroform, welche specifisch leichter ist als Wasser, gelöst, durch Waschen mit Wasser die anhängende Schwefelsäure entfernt, und durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat die Isodehydracetsäure in ihr Kaliumsalz verwandelt, schliesslich die wässrige Schicht von der ätherischen, welche den Isodehydracetsäureester enthält, getrennt. Der Iso-

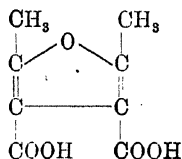


stillation im luftverdünnten Raume rein gewinnen. Das Kaliumsalz wird umkrystallisirt, in wenig warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch die Flüssigkeit zu einem dicken Brei geräth, welcher abfiltrirt und oberflächlich ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst wird, worauf reine Isodehydracetsäure

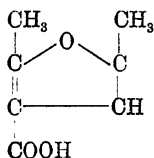


auskrystallisirt. Das ursprüngliche, in asbestartigen Nadeln krystallisierende Kondensationsprodukt ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von freier Isodehydracetsäure und ihrem Aethylester.

Ueber die Bildung von Carbopyrotritisäure (1.2-Dimethylfuran-3.4-Dicarbonsäure)



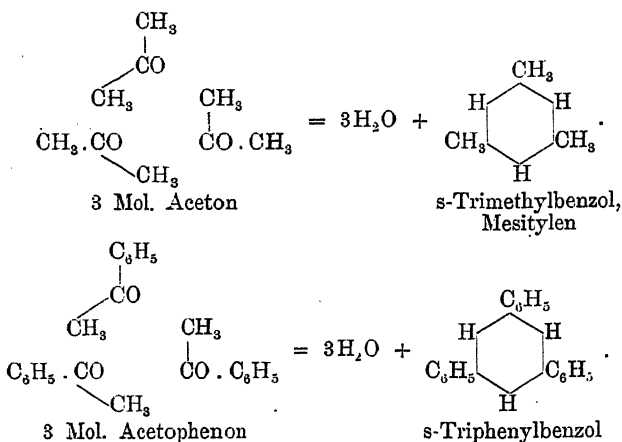
und Pyrotritisäure



siehe Bd. I, 115.

**b. Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Kondensation von je drei Ketonmolekülen.**

Als typische Beispiele des Aufbaues aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Ketonen sei die Bildung von Mesitylen aus Aceton und von s-Triphenylbenzol aus Acetophenon durch Gleichungen veranschaulicht:

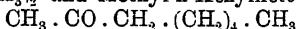


Diese theoretisch sehr wichtige, im Jahre 1866 von FITTIG und von BAEYER ausgearbeitete Methode ist keineswegs allgemein auf Ketone der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  anwendbar, sondern bleibt beschränkt auf wenige fette und fett-aromatische Anfangsglieder der Reihe. Die Ausbeuten sind mässig oder gering; bei fetten Ketonen wird die Wasserabspaltung durch Schwefelsäure, bei fett-aromatischen durch Chlorwasserstoffgas herbeigeführt.

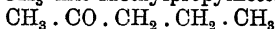
*Fittig, Brückner, \*A. 147, 43.* In eine sehr geräumige Retorte bringt man Sand, dann käufliches Aceton (1 Vol.) und ein erkaltetes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure (1 Vol.) und Wasser ( $\frac{1}{2}$  Vol.); nach mindestens 24stündigem Stehen (die Ausbeute wird hierdurch beträchtlich besser als bei sofortiger Destillation) destillirt man, wobei zunächst Wasser und etwas Aceton, später Mesitylen übergeht; die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch Oel sich verdichtet, dann das Rohmesitylen von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und durch fraktionirte Destillation gereinigt; Ausbeute an Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  (1.3.5) mässig.

*Jacobsen, B. 11, 1482.* 300 ccm Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und 1200 ccm Dimethylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  werden mit 700 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und nach 24stündigem Stehen unter Zusatz von Sand destillirt; das mit Natronlauge gewaschene Rohprodukt liefert bei der fraktionirten Destillation Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  (1.3.5), s-Dimethyläthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$  (1.3.5) und s-Methyldiäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (1.3.5); s-Triäthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (1.3.5) bildet sich nur ganz untergeordnet und wird selbst dann nur in sehr geringen Mengen erhalten, wenn reines Methyläthylketon der Kondensation unterworfen wird.

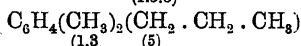
*Jacobsen*, B. 8, 1258. Bei der Behandlung von Methylisobutylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und Methyl-n-Hexylketon



mit Schwefelsäure entstehen nur Spuren von Kohlenwasserstoffen; denn die Schwefelsäure wirkt auf diese Ketone zerstörend ein, ohne sich durch ein anderes Kondensationsmittel ersetzen zu lassen. Aus einer Mischung von Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  mit Methylpropylketon



bildet sich neben Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  s-Dimethylpropylbenzol



und s-Methyldipropylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ , aber kein s-Tripropylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ .

*Engler*, B. 6, 638; \*7, 1123. Darstellung von s-Triphenylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ : Man leitet Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und lässt die Masse in gelinder Wärme einige

Tage stehen; dann saugt man das Öl von der ausgeschiedenen Krystallmasse ab, sättigt dasselbe wieder mit Salzsäure u. s. w. Die vereinigten Krystallmengen werden aus Aether umkrystallisiert; die Ausbeute erreicht 60 % des Acetophenons.

*Claisen, Fischer*, B. 21, 1140. Aus Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entsteht unter heftiger Reaktion Triphenylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , wenn gleichzeitig Orthoameisenäther  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und Acetylchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  eingetragen werden; jede der beiden genannten Verbindungen für sich hat diese Wirkung nicht; eine Erklärung dafür fehlt noch.

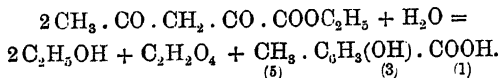
*Claus, Riedel*, \*J. pr. 41, 405. Durch zwei Wochen lang fortgesetztes tägliches Einleiten von Salzsäuregas in Methyl-p-Tolylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  bildet sich eine zähe, tiefbraune Masse, welche allmählich in einen Krystallbrei sich umwandelt, der durch Auswaschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren aus Chloroform leicht zu reinigen ist. Die Ausbeute von s-p-Tritolylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$  ist gut.

*Claus, Claussen*, J. pr. 41, 410. Methyl-o-Xyllylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

lässt sich nicht zu Trixylylbenzol kondensieren; die Reaktion bleibt bei der Bildung des entsprechenden Mesityloxydes  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$  stehen.

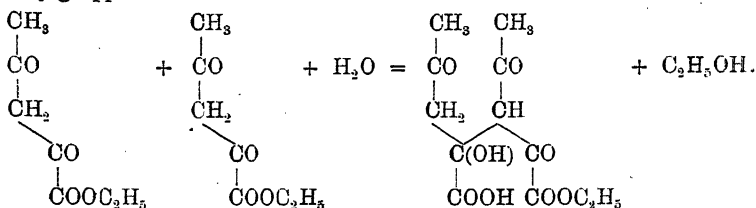
Nahe verwandt mit den eben dargelegten Ringschliessungen ist die Synthese der s-Oxytoluylsäure aus Acetylbraunztraubensäureester:

*Claisen*, B. 22, 3272. Aus Acetylbraunztraubensäureester (Acetonoxal-ester) erhält man durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Salzsäure und mit Barytwasser 50 % der berechneten Menge an s-Oxytoluylsäure:

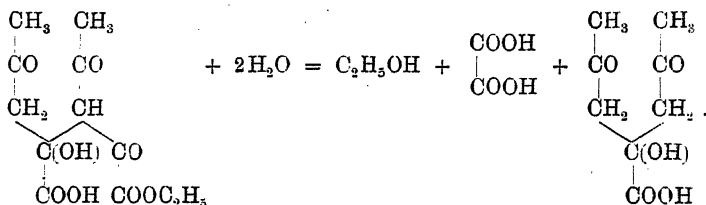


Der complicirte Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:

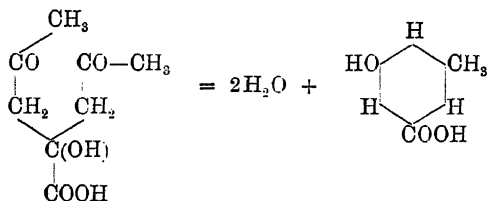
I. In Gegenwart von Salzsäure addiren sich 2 Mol. des Esters zu Diacetondioxalester unter gleichzeitiger Verseifung einer der beiden Carboxäthylgruppen:



II. Durch das Erwärmen mit Barytwasser wird die andere Carboxäthylgruppe verseift, Oxalsäure abgespalten und so intermediär Diacetyl- $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (Diacetonoxalsäure) gebildet:

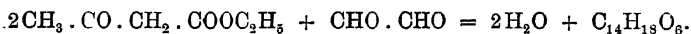


III. Die Diacetyl- $\alpha$ -Oxyisobuttersäure giebt 2 Mol. Wasser ab und geht unter Ringschliessung in s-Oxytoluylsäure über:

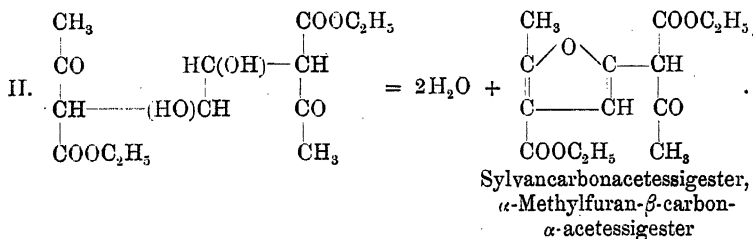
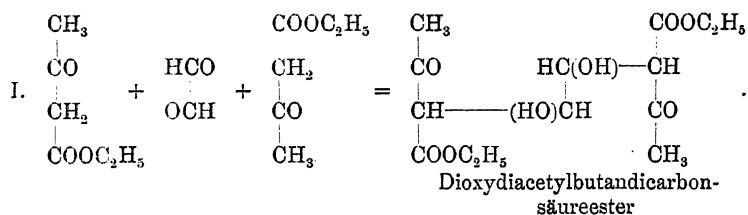


c. Kondensation von Acetessigester mit Dialdehyden, Diketonen und Chinonen.

Eingehend untersucht ist nur die Umsetzung von Acetessigester mit dem einfachsten Dialdehyd, dem Glyoxal, wobei als Hauptprodukt sich Sylvancarbonsäure bildet:

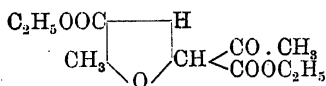


Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zuerst findet Aldolkondensation zwischen 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Glyoxal statt, dann Schliessung des Furanringes unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser:

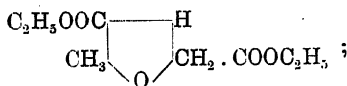


Die Kondensation wird durch concentrirte wässrige Chlorzinklösung bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführt.

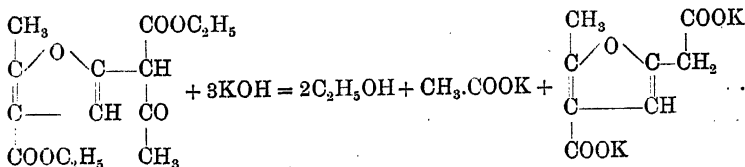
*Polonowsky*, \*A. 246, 10; B. 21, R 636. Darstellung und Reingewinnung der Kondensationsprodukte aus Acetessigester und Glyoxal. Von 10 g Glyoxal erhält man 7–8 g Sylvancarbonacetessigester



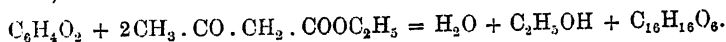
und 8 g Sylvancarbonessigester



die Sylvancarbonessigsäure ist das normale Verseifungsprodukt des Sylvancarbonacetessigesters:

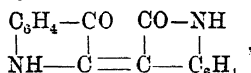


*v. Pechmann*, B. 21, 3005. Aus Acetessigester und Chinon entsteht durch Einwirkung von Chlorzink in alkoholischer Lösung der Ester einer Säure, deren Struktur noch nicht erkannt ist:

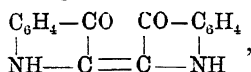


#### d. Kondensation von Ketonen aus der Gruppe des Isatins.

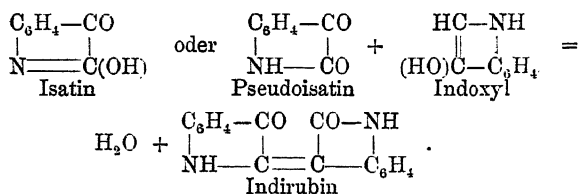
In wässriger Lösung wird ein gleichmolekulares Gemisch von Isatin und Indoxyl durch Zusatz von Soda zu Indirubin:



einem Isomeren des Indigo:



kondensiert:

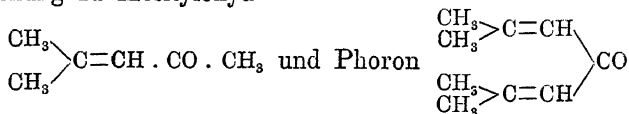


Forrer, B. 17, 976. Darstellung von Indirubin.

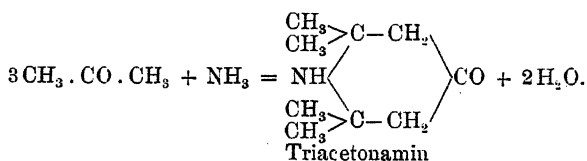
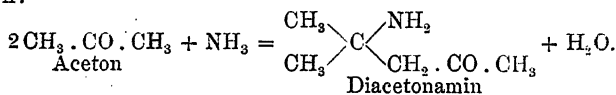
#### 5. Wasserabspaltung aus Ketonen mit Ammoniak und Aminen.

a. Kondensation von Aceton mit Ammoniak und mit Aminen der Fettreihe.

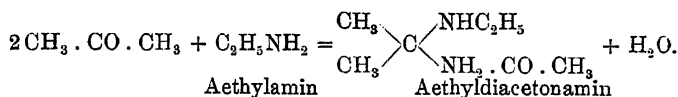
Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bilden sich zwei Basen, Diacetonamin und Triacetonamin, welche in naher Beziehung zu Mesityloxyd



stehen:



Ersetzt man das Ammoniak durch primäre oder sekundäre fette Amine, so erhält man alkylsubstituierte Diacetonamine:

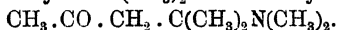


Aceton ist das einzige Keton, welches derartige Kondensationsprodukte liefert; die Ausbeuten sind gering.

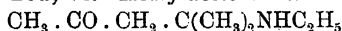
*Heintz*, \*A. 174, 154; \*189, 214. *Sokoloff, Latschinoff*, \*B. 7, 1384. Darstellung von Diacetonamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  durch 3 bis 4 wöchentliches Stehenlassen von mit Ammoniak gesättigtem Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und Reinigung des Rohproduktes mittels des sauren oxalsauren Salzes, wovon man 40–50 g aus 100 g Aceton erhält.

*Götschmann*, \*A. 197, 38. Auf gleiche Weise aus Aceton mit Methylamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  Methylacetonamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_3$  und

\*S. 27 mit Dimethylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  Dimethyldiacetonamin



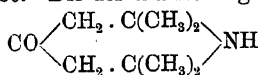
*Eppinger*, \*A. 204, 51. Aethylacetonamin



durch 6stündiges Erhitzen von mit Aethylamin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  gesättigtem Aceton auf  $80^\circ$ .

*Heintz*, A. 174, 144; \*178, 305. *E. Fischer*, B. 17, 1789. Triacetonamin  $\text{NH} \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$  durch Einleiten von Ammoniak in siedendes Aceton und Verwandlung des Rückstandes im Siedegeßäß in das neutrale oxalsaure Salz; die Ausbeute beträgt nur 1% und es ist nicht gelungen, das Verfahren zu verbessern.

*Heintz*, A. 203, 336. Bei der Darstellung des Triacetonamins



entsteht als Nebenprodukt Triacetondiamin  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \end{array}$ .

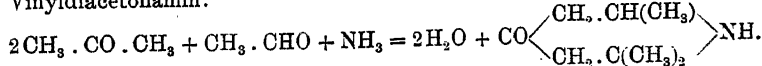
*Heintz*, A. 174, 166. 183, 276; 283. Dehydrodiacetonamin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$

und Dehydrotriacetonamin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$  ( $= \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{NH}$ ?) treten bei der Darstellung des Diacetonamins und in geringerer Menge bei der des Triacetonamins als Nebenprodukte auf.

*Heintz*, A. 178, 326. 189, 214. 191, 122. Beim Behandeln eines Gemisches von Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  mit

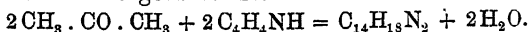
Ammoniak bildet sich neben Triacetonamin  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{NH}$

Vinyldiacetonamin:



### b. Kondensation von Ketonen der Fettreihe mit Pyrrol.

Aceton und einige seiner Homologen vereinigen sich unter Wasseraustritt mit Pyrrol zu krystallisierten Verbindungen, deren Struktur noch unaufgeklärt ist:



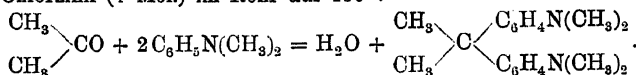
Baeyer, B. 19, 2184. Dennstedt, Zimmermann, \*B. 20, 2450. Dennstedt, B. 23, 1370. Darstellung des Kondensationsproduktes  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2$  aus Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$ .

B. 20, 2454. Gewinnung analoger Produkte aus Pyrrol mit Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und mit Diäthylketon  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

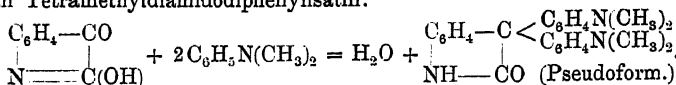
### c. Kondensation von Ketonen mit aromatischen Aminen, Analogon der Leukomalachitgrünbildung.

Wie schon früher erwähnt, sind die Reaktionen, welche durch Wasserabspaltung aus Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen führen, nur in sehr beschränktem Masse auf Ketone übertragen und besitzen darum für diese Körperklasse nicht entfernt die hohe Wichtigkeit, wie für die Aldehyde.

Döbner, B. 12, 813. Tetramethyldiamidodiphenyldimethylmethan entsteht durch Erhitzung von Aceton (1 Mol.), Dimethylanilin (2 Mol.) und Chlorzink (1 Mol.) im Rohr auf  $150^\circ$ :

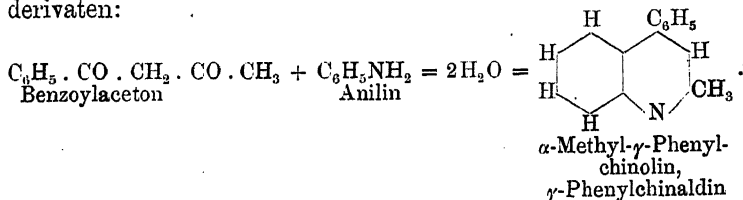


Baeyer, Lazarus, B. 18, 2642. Durch Erwärmen eines Gemisches von Isatin und Dimethylanilin mit Chlorzink auf dem Wasserbade erhält man Tetramethyldiamidodiphenylisatin:



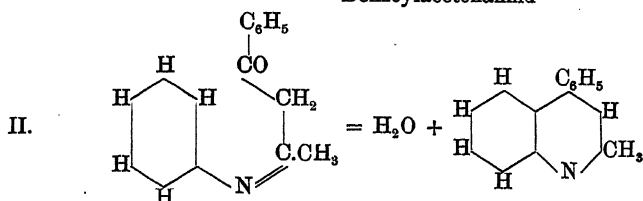
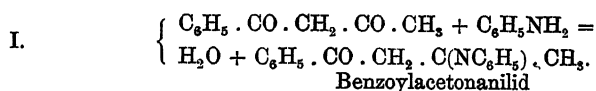
### d. Kondensation von Diketonen mit primären aromatischen Aminen, Chinolinsynthese von C. BEYER.

Diketone von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHX} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  vereinigen sich mit primären aromatischen Aminen zu Chinolin-derivaten:



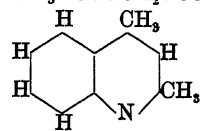


Die Kondensation verläuft in zwei Phasen, welche man zweckmässig auch bei der praktischen Ausführung in zwei Operationen trennt; zuerst stellt man durch Erhitzen eines gleichmolekularen Gemisches von Diketon und Amin das Anilid des Diketons dar und dann bewerkstelligt man durch Erwärmen dieses Anilides mit concentrirter Schwefelsäure die Schliessung des Chinolinringes:

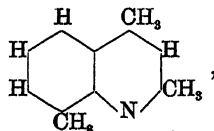


Dieses, von C. BEYER im Jahre 1887 entdeckte Verfahren ist eine werthvolle Darstellungsmethode für eine Reihe von Derivaten des Chinaldins ( $\alpha$ -Methylchinolins), da im allgemeinen die Ausbeute gut und die Struktur der Kondensationsprodukte durch die Art des Ausgangsmaterials unmittelbar gegeben ist.

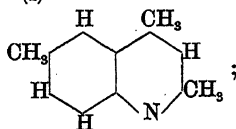
Combes, B. 21, R 138. Aus Acetylaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

mit Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$   $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin , mit

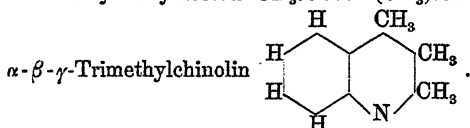
o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  o- $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethylchinolin



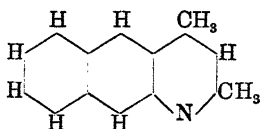
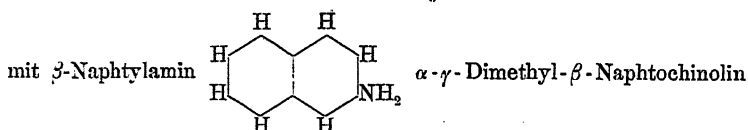
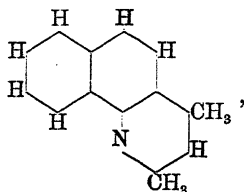
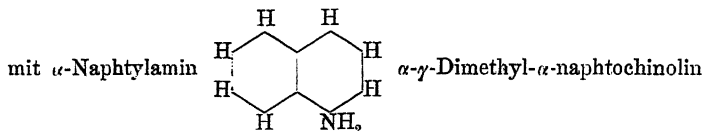
mit p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  p- $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethylchinolin



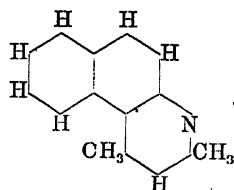
aus Methylacetylaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$



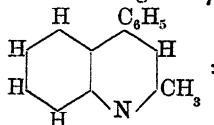
Combes, B. 21, R 532. Entsprechend aus Acetylaceton  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$



oder wahrscheinlicher



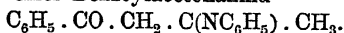
Beyer, \*B. 20, 1770. Darstellung von  $\gamma$ -Phenylchinaldin



Ein gleichmolekulares Gemisch aus Benzoylaceton



und Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  wird so lange auf  $150^\circ$  erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen; die erkaltete Schmelze liefert durch Krystallisation aus Alkohol reines Benzoylacetonanilid

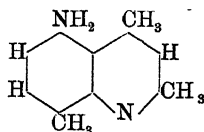


Dieses wird in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach einigen Stunden

eine Probe sich in Wasser klar löst. Nun wird das Produkt in die 20-fache Menge Eiswasser eingetragen, filtrirt und die aus dem Filtrat durch Ammoniak ausgefällte Base abgesaugt, ausgewaschen und aus Aether umkrystallisirt; die Ausbeute ist sehr gut.

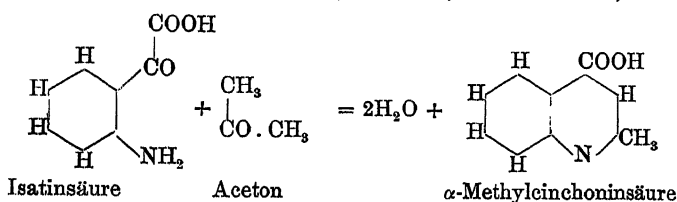
Combes, 22, R 573. Auf gleiche Weise erhält man aus Acetylaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und o-p-Toluyldiamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$  (4) (1.3)

ana-Amido-o- $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethylchinolin

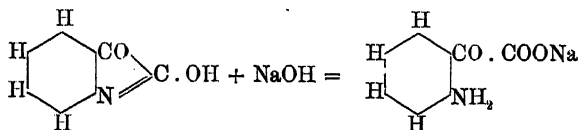



e. Wasserabspaltung aus o-Amidoketonsäuren mit Ketonen.

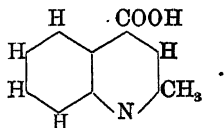
In Gegenwart von verdünnter Natronlauge kondensirt sich Isatinsäure (o-Amidobenzoylameisensäure) mit Ketonen zu Homologen der Cinchoninsäure (Chinolin- $\gamma$ -Carbonsäure):



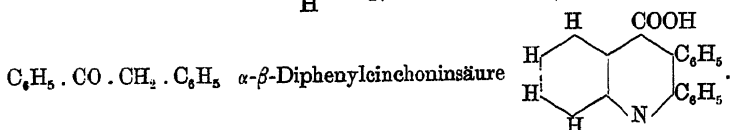
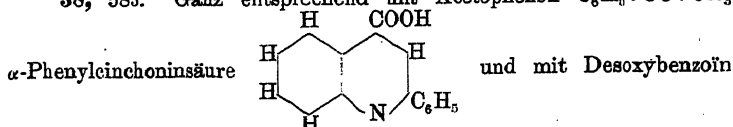
Als Ausgangsmaterial wird Isatin, das Lactim der Isatinsäure, verwendet, welches durch Auflösung in der als Kondensationsmittel dienenden warmen, verdünnten Natronlauge sogleich in isatinsaures Natrium übergeht:




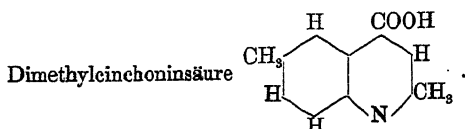
Pfitzinger, J. pr 33, 100. 38, 582. Durch Erwärmen einer Lösung von Isatin  $\text{C}_6\text{H}_4$    $\text{COH}$  in verdünnter Natronlauge mit Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  auf dem Wasserbade erhält man  $\alpha$ -Methylcinchoninsäure



38, 583. Ganz entsprechend mit Acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$

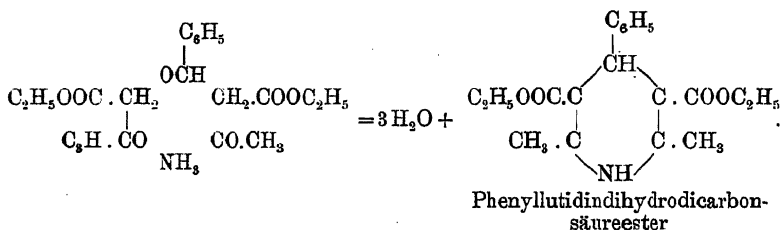
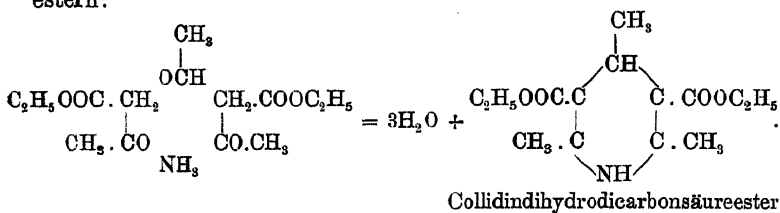


S. 584. Analog aus p-Methylisatin  $CH_3 \cdot C_6H_4$   p- $\alpha$ -



f. Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak bzw. Aldehyden und Ammoniak oder Aminen: Synthese von Pyridindihydrodicarbonsäureestern.

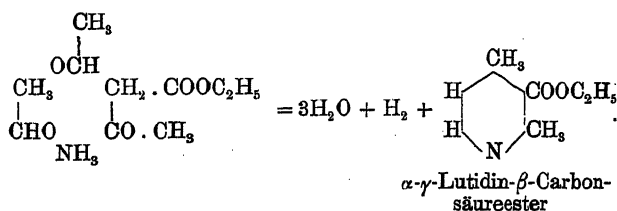
Zwei Moleküle Acetessigester vereinigen sich mit einem Molekül eines Aldehydes und 1 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von Wasser zu homologen Pyridindihydrodicarbonsäureestern:



Die entstehenden Pyridinderivate besitzen eine vollkommen symmetrische Struktur: die beiden Methyle nehmen die  $\alpha$ - $\alpha$ -Stellungen, die beiden Carboxäthyle die beiden  $\beta$ - $\beta$ -Stellungen und das Aldehydradikal die  $\gamma$ -Stellung ein, während von den beiden additionellen (Hydro-) Wasserstoffatomen das eine am Stickstoff, das andere in  $\gamma$ -Stellung liegt.

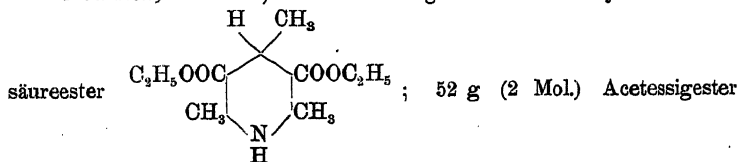
Diese von HANTZSCH im Jahre 1881 aufgefundene Synthese ist ziemlich allgemein mit Aldehyden der fetten und der aromatischen Reihe ausführbar, liefert meistens vorzügliche Ausbeuten und bildet daher einen wichtigen Ausgangspunkt für die Gewinnung zahlreicher Pyridinderivate. Fast durchweg verläuft die Umsetzung ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, wenn eine Mischung von Acetessigester, Aldehydammoniak oder Aldehyd und alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt wird.

Eines der beiden Acetessigestermoleküle lässt sich durch ein Molekül eines Aldehydes ersetzen; die so gebildeten Pyridinderivate sind dann aber nicht hydriert, sondern es wird zugleich mit Wasser auch Wasserstoff abgespalten, wobei durch die reduzierende Wirkung des nascirenden Wasserstoffs Nebenprodukte in beträchtlicher Menge auftreten.



Hantzsch, B. 14, 1637; 17, 1512; 18, 1744; 2580. Feststellung des Verlaufes der Kondensation.

Hantzsch, \*A. 215, 8. Darstellung von Collidindihydrodicarbonsäureester

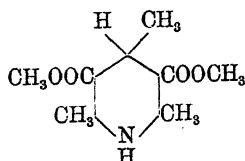


$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  erwärmt man mit 13,5 g (1 Mol.) Aldehydammoniak  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$  in einem Becherglase; sowie sich eine Einwirkung zeigt, entfernt man die Flamme und erwärmt erst wieder, wenn

sie nachlässt; schliesslich kocht man noch kurze Zeit unter stetigem Umrühren. In höchstens fünf Minuten ist die Reaktion beendet; man giebt alsdann unter Umrühren das gleiche Volum verdünnter Salzsäure zu, worauf das Produkt zu einer harten, weissen Masse erstarrt, welche man absaugt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser wäscht und hierauf aus möglichst wenig siedendem Alkohol auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 70% der berechneten Menge.

*Michael*, \*A. 225, 123, giebt an, dass die Ausbeute sich erhöht, wenn man 200–300 g Acetessigester auf einmal verarbeitet und die durch ausgeschiedenes Wasser getrübe Reaktionsmasse, statt sie durch Salzsäure zu fällen, bis zur Klärung mit warmem Alkohol versetzt, worauf beim Erkalten der Collidindihydrodicarbonsäureester auskrystallisiert.

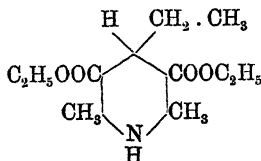
*Hantzsch*, B. 16, 1946. Der Collidindihydrodicarbonsäuremethylester



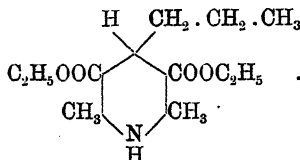
wird aus Acetessigsäuremethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$  und Aldehydammoniak  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$  ganz nach dem obigen Verfahren dargestellt.

*Engelmann*, \*A. 231, 38. B. 19, R 16. 45 g (2 Mol.) Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und 10 g (1 Mol.) Propionaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$

werden mit der etwas mehr als einem Molekül entsprechenden Menge Ammoniak in Form von alkoholischem Ammoniak gemischt und am Rückflusskühler eine Stunde im Sieden erhalten; man gewinnt 70%–76% der theoretischen Ausbeute an Parvolindihydrodicarbonsäureester

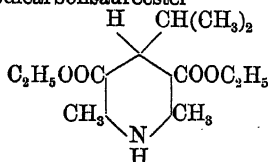


*Jäckle*, A. 246, 34. B. 21, R 638. Auf gleiche Weise aus n-Butyraldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , Acetessigester und alkoholischem Ammoniak in vorzüglicher Ausbeute  $\gamma$ -Propyllutidindihydrodicarbonsäureester

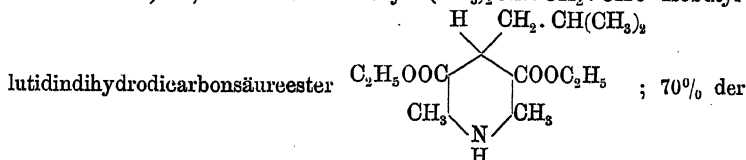


*Engelmann*, \*A. 231, 47. B. 19, R 16. Ebenso mit Isobutyraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$

Isopropyllutidindihydrodicarbonsäureester



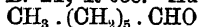
in einer Ausbeute von 60%—65% der Theorie und

\*A. 231, 56, mit Isovaleraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  Isobutyl-

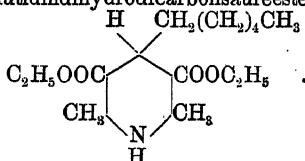
theoretischen Ausbeute.

*Hantzsch*, A. 215, 75. Ersetzt man das Gemisch von Isovaleraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  und alkoholischem Ammoniak durch fertiges Valeralammoniak  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ , so tritt die gewünschte Umsetzung nicht ein.

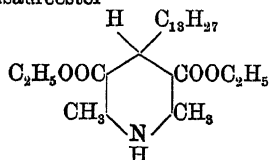
*Jäckle*, A. 246, 38. B. 21, R 638. Aus Oenanthol



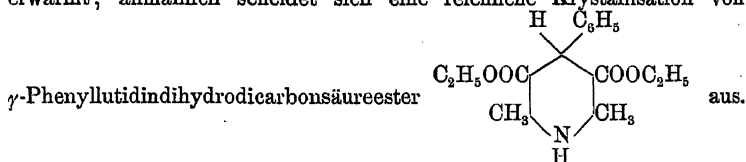
mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak 60% der berechneten Menge an  $\gamma$ -n-Hexyllutidindihydrodicarbonsäureester



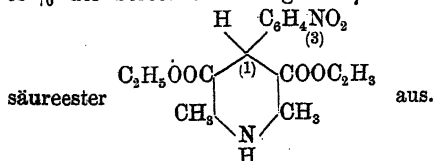
*Krafft, Mai*, B. 22, 1757. Myristinaldehyd  $\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{CHO}$  kondensiert sich mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak glatt zu  $\gamma$ -Tridecyl-



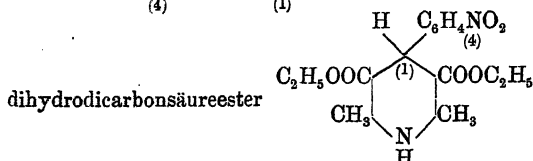
*Hantzsch*, B. 17, 1514. *Schiff, Puliti*, B. 16, 1607. Ein Gemisch aus Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  (1 Mol.) und Acetessigester (2 Mol.) wird mit dem gleichen Volum alkoholischen Ammoniaks versetzt und gelinde erwärmt; allmählich scheidet sich eine reichliche Krystallisation von



*Lepetit*, \*B. 20, 1338. Vermischt man eine alkoholische Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  (1 Mol.) und Acetessigester (2 Mol.) mit alkoholischem Ammoniak (etwas über 1 Mol.) und erwärmt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so krystallisiren beim Erkalten 65 % der berechneten Menge an  $\gamma$ -*m*-Nitrophenyllutidindihydrodicarbon-

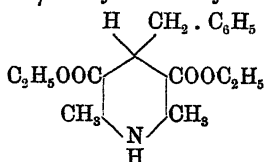


S. 1340. In gleicher Weise, aber viel weniger glatt, reagirt *p*-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  unter Bildung von  $\gamma$ -*p*-Nitrophenyllutidin-

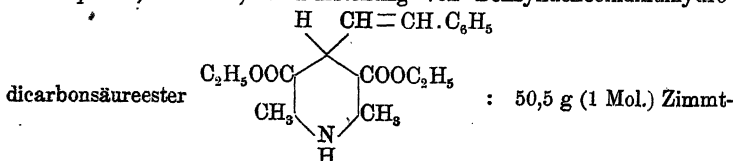


S. 1341. *o*-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  liefert als Hauptprodukt eine Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$  und nur ganz nebensächlich das normale Reaktionsprodukt  $\gamma$ -*o*-Nitrophenyllutidindihydrodicarbonsäureester.

*Jeanrenaud*, B. 21, 1788. Wenn man eine Mischung von Acetessigester (17 g), Phenylacetaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  (8 g) und alkoholischem Ammoniak (20 g 8procentige Lösung) am Rückflusskühler unter einem durch eine Quecksilbersäule von 20 cm Höhe verstärkten Drucke erwärmt, so erhält man  $\gamma$ -Benzyllutidindihydrodicarbonsäureester

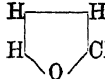


*Epstein*, \*A. 231, 3. Darstellung von Benzylidencollidindihydro-

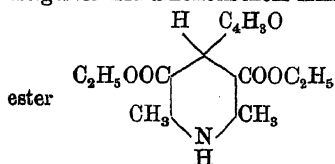


aldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ , 100 g Acetessigester (2 Mol.) und 71,4 g 11procentige, absolut alkoholische Ammoniaklösung (etwas über 1 Mol.) werden in einem Kolben gemischt; die Flüssigkeit geräth durch Selbsterhitzung in's Sieden. Nach zwei Stunden wird der Kolbeninhalt in eine Schale ausgegossen, nach dem Erstarren abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 110 g = 80 % der Theorie.



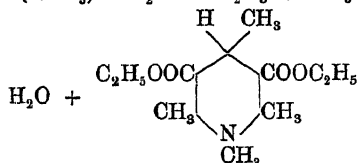
Schiff, Puliti, B. 16, 1808. Aus Furfurol , Acet-

essigester und alkoholischem Ammoniak Furyllutidindihydrodicarbonsäure

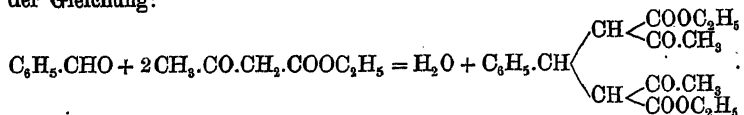


Kuckert, B. 16, 620. Das aus Methylamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  unter Wasserabspaltung entstehende Produkt:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  kondensirt sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit Paraldehyd ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ) zu N-Methylcollidindihydrodicarbonsäureester:

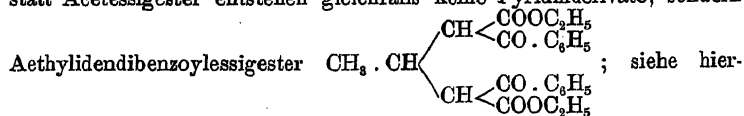


Hantzsch, B. 18, 2583. Aus Acetessigester, Acetaldehyd und Methylamin bildet sich nur untergeordnet N-Methylcollidindihydrodicarbonsäureester, in erheblicher Menge dagegen ein stickstoffreies Oel; ganz analog verläuft die Umsetzung, wenn man den Acetaldehyd durch Benzaldehyd ersetzt; das stickstofffreie Produkt ist in diesem Falle krystallisirbar und erweist sich als Benzylidendiäcetessigester, entstanden nach der Gleichung:



Diese Reaktion erfolgt nur beim Vorhandensein irgend eines primären Amine der Fettreihe.

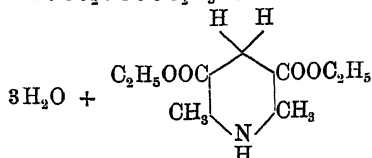
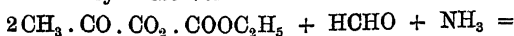
Bei Anwendung von Benzoylessigester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  statt Acetessigester entstehen gleichfalls keine Pyridinderivate, sondern



über auch: Engelmann, A. 231, 67; B. 19, R 18.

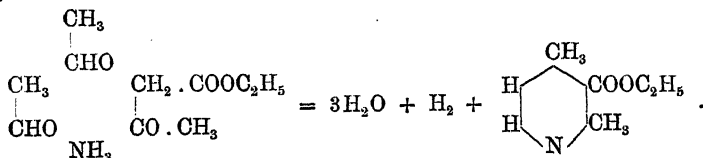
Griess, Harrow, \*B. 21, 2740 Aus Acetessigester und Hexamethylen-tetramin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  entsteht durch Erhitzen mit Chlorzink Lutidindihydrodicarbonsäureester; diese Reaktion erklärt sich folgendermassen: ein Theil des Acetessigesters wird durch das Chlorzink unter Wasserabspal-

tung zersetzt; das entstandene Wasser bildet aus Hexamethylentetramin Formaldehyd und Ammoniak, welche mit noch unverändertem Acetessigester im Sinne der Synthese von *Hantzsch* sich umsetzen:



*Hantzsch*, A. 215, 75. Chloralammoniak  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_3$  und Valeralammoniak  $(\text{CH}_3)_3\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH}_3$  liefern keine Pyridinderivate; ebensowenig ist dies der Fall bei Acrolein  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ : *Engelmann*, A. 281, 67; B. 19, R 18.

*Michael*, B. 18, 2021. Ein Gemisch aus gleichmolekularen Mengen Acetessigester, Acetaldehyd und Aldehydammoniak kondensiert sich zu  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin- $\beta$ -Carbonsäureester:



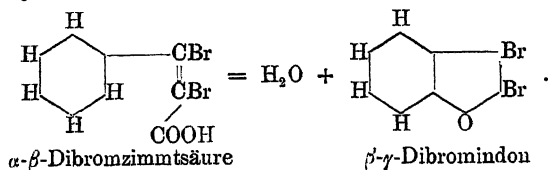
Es treten also unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Wasserstoff nicht hydrirte Pyridinderivate auf, begleitet von Nebenprodukten in Folge der reduzierenden Wirkung des abgegebenen Wasserstoffes.

\*S. 2022. 130 g Acetessigester, 61 g Aldehydammoniak und 50 g Acetaldehyd werden gemischt und das Gemenge, welches anfänglich unter beträchtlicher Wasserabscheidung sich stark erhitzt, längere Zeit auf  $100^\circ$  erwärmt. Aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukte treibt man flüchtige Substanzen mit Wasserdampf ab, nimmt den Rückstand in Aether auf, trocknet ihn mit geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert fraktioniert. Die zwischen  $240^\circ$ – $252^\circ$  übergehende Fraktion ist nahezu reiner  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin- $\beta$ -Carbonsäureester, wovon man etwa 25% der berechneten Menge erhält.

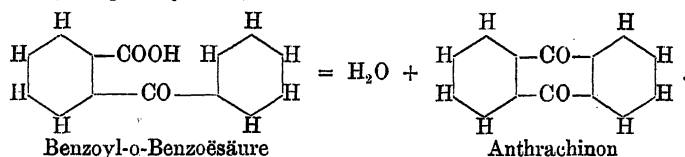
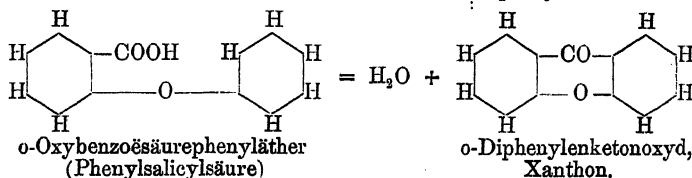
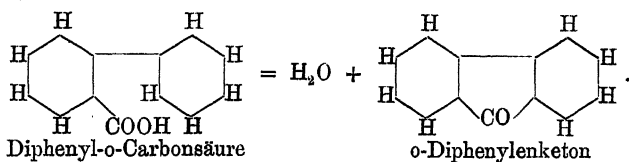
#### IV. Synthesen durch Wasserabspaltung aus Säuren.

##### 1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Säuren.

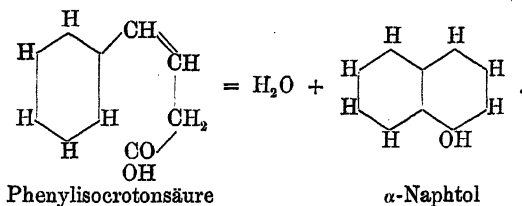
##### a. Synthese von Indonen (Ketoindenen).



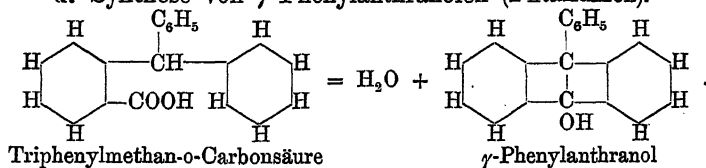
**b. Synthese von Substanzen aus der Reihe des Diphenylketons, Xanthons und Anthrachinons.**



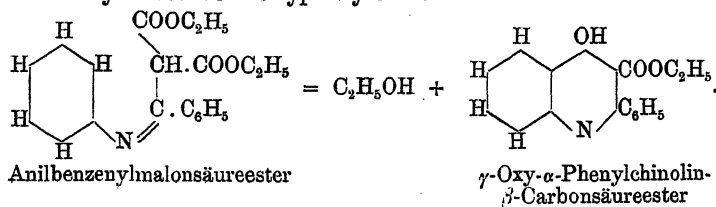
**c. Synthese von  $\alpha$ -Naphtolen.**



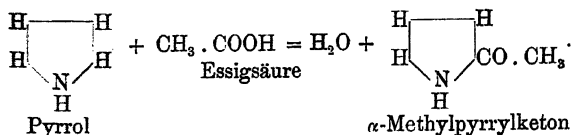
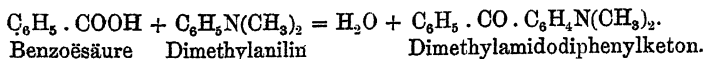
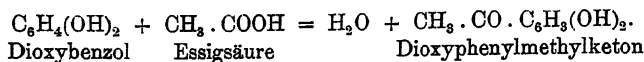
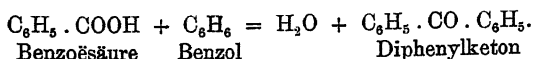
**d. Synthese von  $\gamma$ -Phenylanthranolen (Phtalidinen).**



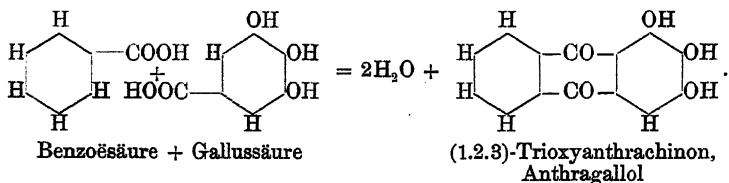
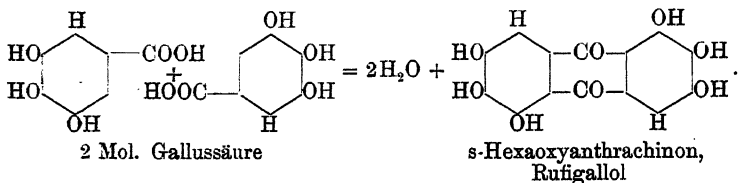
**e. Synthese von Oxyphenylchinolincarbonsäureestern.**



2. Synthese von Ketonen durch Wasserabspaltung aus Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und aromatischen Aminen.

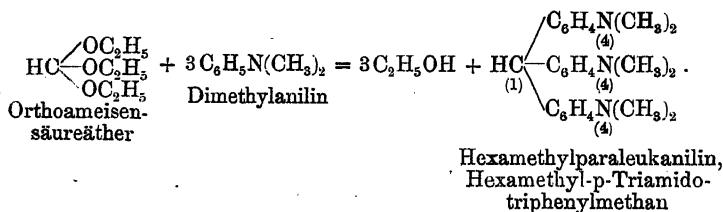


3. Synthese von Oxyanthrachinonen.

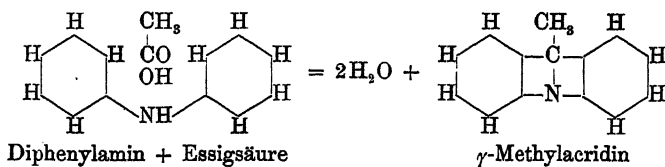


4. Synthese von Aminen durch Wasserabspaltung aus Säuren mit Aminen.

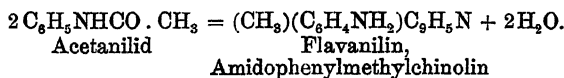
a. Synthese von Derivaten des Triphenylmethans.



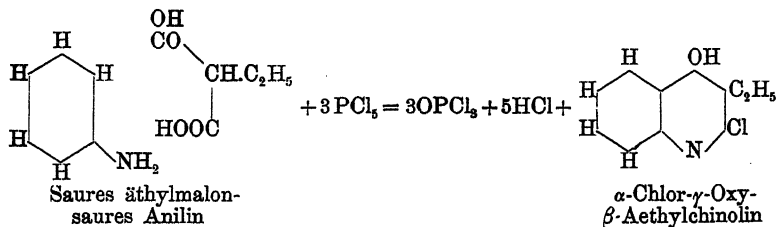
## b. Synthese von Acridinen.



## c. Synthese von Flavanilin.

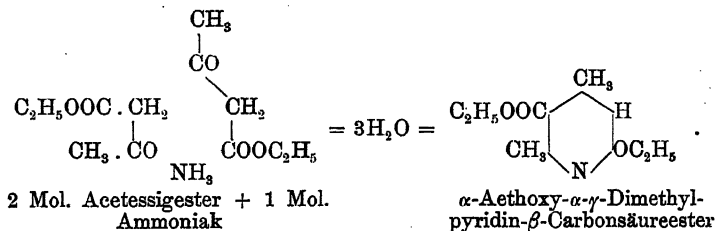


## d. Synthese von Chlorchinolinen und Chloroxychinolinen.

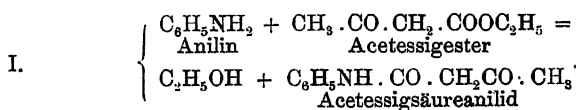


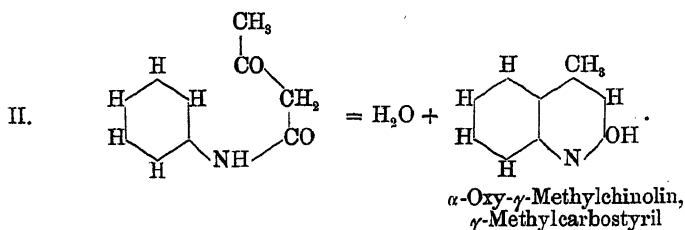
5. Synthese von Abkömmlingen des Pyridins und Chinolins durch Kondensation von  $\beta$ -Ketonsäureestern mit Ammoniak und mit Aminen.

## 1. Synthese von Pyridinderivaten.

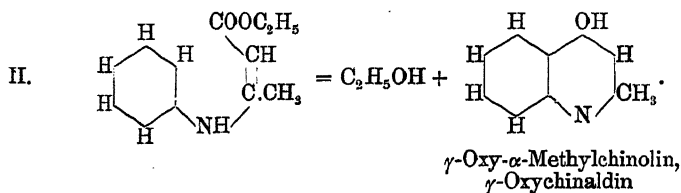
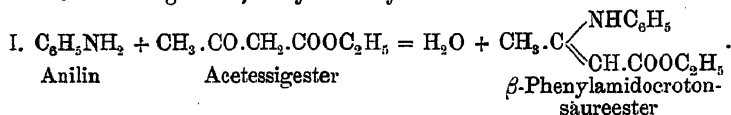


## 2. Synthese von Chinolinderivaten.

 a. Bildung von  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Alkylchinolinen.




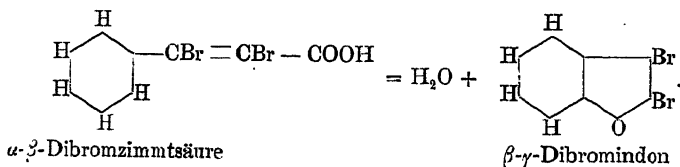
### b. Bildung von $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Alkylchinolinen.

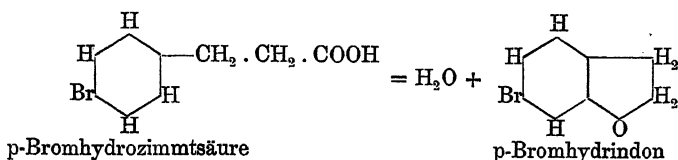


## 1. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Säuren.

### a. Synthese von Indonen (Ketoindenen) und Hydrindonen.

Ähnlich wie Aldehyde und Ketone von der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CHO}$  und  $\text{C}_6\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{COR}$  unter bestimmten Bedingungen sich zu Indenderivaten kondensieren (s. S. 227 u. S. 191), so können Säuren der Form  $\text{C}_6\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$  in Abkömmlinge des Indons übergehen, wenn sie entweder in  $\alpha$ -Stellung einen Substituenten besitzen oder gesättigt sind und im Benzolkern einen Substituenten von bestimmtem Charakter (Halogen, Methyl) haben.





Als Kondensationsmittel wird fast stets concentrirte Schwefelsäure gebraucht. Die Ausbeuten sind befriedigend, wenn ein geeigneter Substituent im Benzolkern die Metastellung einnimmt, oder wenn gleichzeitig ein Substituent im Benzolkern und in  $\alpha$ -Stellung vorhanden ist; sonst erreichen sie häufig nur wenige Procente der theoretisch zu erwartenden Menge.

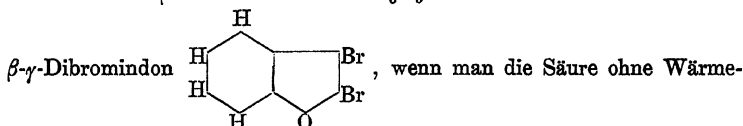
Roser, A. 247, 129—138. B. 21, R 720. Allgemeines über Indene und Indone.

v. Miller, Rohde, B. 22, 1830. Bedingungen der Indonbildung.

v. Miller, Rohde, B. 23, 1901 und 1902. Zusammenstellung der Säuren, welche zur Synthese von Indonen geeignet und derjenigen, welche ungeeignet sind.

### 1. Synthese von Indonen.

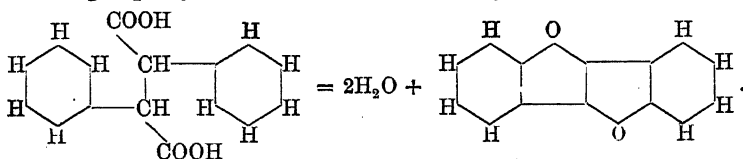
Roser, B. 20, 1273; 1574. Roser, Haselhoff, A. 247, 140. B. 21, R 721. Aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} = \text{CBr} \cdot \text{COOH}$  erhält man



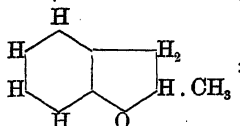
zufuhr mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt, die Lösung in Wasser eingiesst und die gut ausgewaschene Fällung aus Alkohol umkrystallisirt. Das Gemisch der beiden Modifikationen der Dibromzimmtsäure ist für die Kondensation verwendbar; denn die sogenannte  $\alpha$ -Dibromzimmtsäure (Schmelzp. 139°) bleibt unverändert, während die sog.  $\beta$ -Säure (Schmelzp. 100°) in Dibromindon übergeht.

Roser, Haselhoff, A. 247, 146. Analog entsteht aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} = \text{CCl} \cdot \text{COOH}$   $\beta$ - $\gamma$ -Dichlorindon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CCl}$ .

Reimer, B. 14, 1806. v. Miller, Rohde, B. 23, 1901. Roser, A. 247, 152; B. 21, R. 721. Diphenylbernsteinsäure wird feingepulvert und je 5 g mit 40 g concentrirter Schwefelsäure auf 130° erwärmt, die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 20 g Diphenylbernsteinsäure erhält man 6 g Diphenysuccindon:



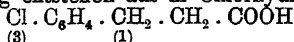
## 2. Synthese von Hydrindonen.

v. Miller, Rohde, \*B. 23, 1888. Darstellung von  $\beta$ -Methylhydrindon

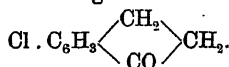
120 g concentrirte Schwefelsäure werden auf  $150^{\circ}$  erwärmt und 10 g  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$  eingerührt; sobald Lösung erfolgt ist, wird die braune Flüssigkeit möglichst rasch abgekühlt, in Wasser eingegossen, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, und mit Wasserdampf das Methylhydrindon abgetrieben; man gewinnt etwa 60 % vom Gewichte der angewandten Säure.

\*S. 1896. Bei gleicher Behandlung liefern 7 g m-Chlor- $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$  4 gr. m-Chlor- $\beta$ -Methylhydrindon  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .

S. 1893. Analog entstehen aus m-Chlorhydrozimmtsäure

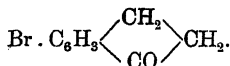


55 % — 60 % der berechneten Menge an m-Chlorhydrindon



\*S. 1890. Aus m-Bromhydrozimmtsäure  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

40 % — 50 % der theoretischen Ausbeute an m-Bromhydrindon



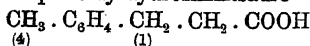
1892. p-Bromhydrindon  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$  aus p-Bromhydro-

zimmtsäure  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

1899. Aus m-Methylhydrozimmtsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

m-Methylhydrindon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$ ; Ausbeute mässig.

1898. Ebenso aus p-Methylhydrozimmtsäure



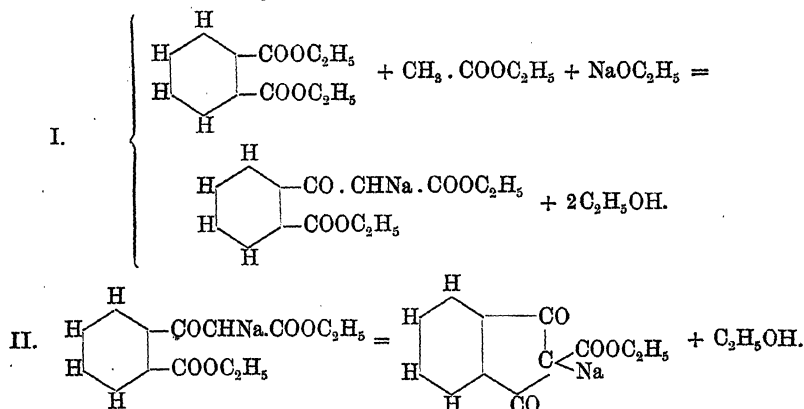
p-Methylhydrindon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$ ; Ausbeute unbefriedigend.

1899.  $\alpha$ -substituirte m-Nitro- und m-Amidozimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren liefern keine Indone.

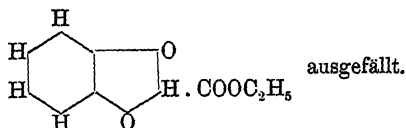
W. Wislicenus, A. 246, 347. B. 20, 593; 21, R 642. Aus Phtal säureester und Essigester erhält man mit Natriumäthylat oder Natrium-



nicht Benzoylessig-o-Carbonsäurediäthylester, sondern unter gleichzeitiger Kondensation Diketohydrindencarbonsäureester:

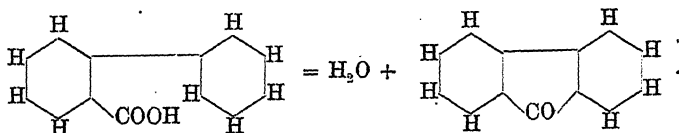


Die Ausbeute ist namentlich bei Anwendung von Natrium statt Natriumäthylat sehr gut. Aus der wässrigen Lösung des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters wird durch verdünnte Schwefelsäure der freie Ester

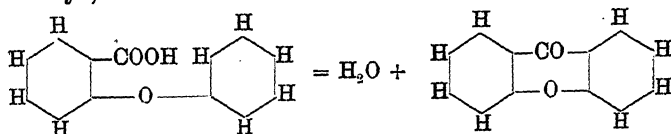


b. Synthese von Substanzen aus der Reihe des Diphenylenketons, Diphenylenketonoxydes (Xanthons) und des Anthrachinons.

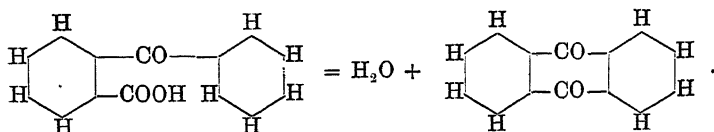
Diphenyl-o-Carbonsäure verwandelt sich durch intramolekulare Wasserabspaltung in o-Diphenylenketon:



Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus o-Oxybenzoesäurephenyläther (Phenylsalicylsäure) Xanthon (o-Diphenylenketonoxyd):



und aus Benzoyl-o-Benzoësäure Anthrachinon:



Die Analogie dieser drei Reaktionen, welche in ziemlicher Ausdehnung von den Grundsubstanzen auf deren Derivate übertragbar sind, ist augenfällig.

1. Synthese von Diphenylenketonderivaten. Diese einfachste der drei in Rede stehenden Bildungsweisen hat bisher die geringste Verallgemeinerung erfahren; im Jahre 1880 entdeckt von GRÄBE und MENSCHING, wurde sie zuerst als einfache Anhydrisirung aufgefasst und erst später, als das nöthige Vergleichsmaterial zu Gebote stand, von GRÄBE als Synthese erkannt. Die Kondensation wird bewerkstelligt durch Erwärmen der Carbonsäuren mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° bis 150°. Der Verlauf der Reaction ist glatt und die Reinigung der Produkte leicht.

Gräbe, Aubin, \*B. 20, 847. Eine Lösung von Diphenyl-o-Carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  in concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich

bei 100° vollständig in o-Diphenylenketon  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ |^{(2)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CO}$ .

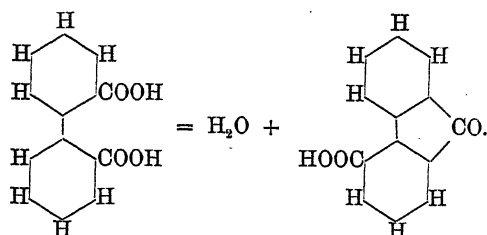
Gräbe, Menschling, B. 13, 1302. Gräbe, Aubin, B. 20, 845. A. 247, 257—262. B. 21, R. 726. Angaben über die Umstände, unter welchen

durch Wasserabspaltung aus Diphensäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ |^{(2)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \end{array}$  sich entweder

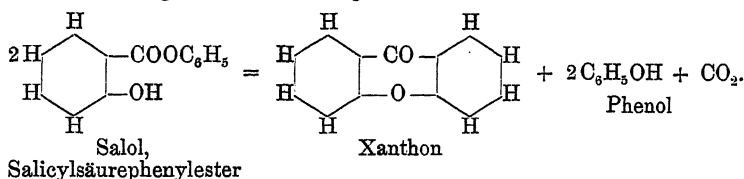
Diphensäureanhydrid  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ |^{(2)} \quad |^{(1)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{array}$  oder o-Diphenylenketon-o-Carbonsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ |^{(2)} \quad |^{(1)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \end{array}$  bildet.

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ |^{(2)} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CO} \quad \text{bildet.}$

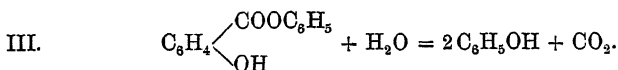
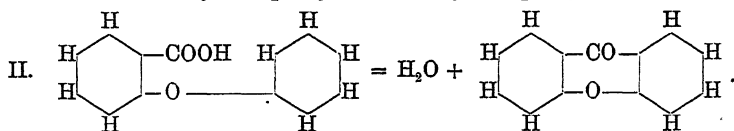
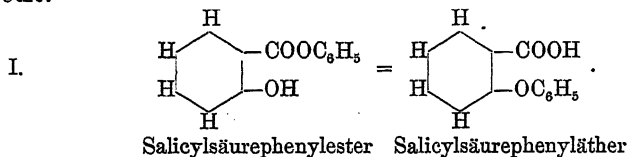
\*A. 247, 275. 10 g Diphensäure werden mit 25 ccm Schwefelsäure 5—10 Minuten auf 150° erwärmt, die abgekühlte Lösung in Wasser gegossen, und die mit warmem Wasser gewaschene Fällung aus Alkohol umkrystallisirt:



2. Synthese von Xanthonderivaten. Im Jahre 1885 fand SEIFERT, dass Salicylsäurephenylester (Salol) bei der Destillation sich unter Bildung von Xanthon (Diphenylketonoxyd) im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



4 Jahre später stellte GRÄBE fest, dass die den thatsächlichen Verhältnissen genau entsprechende Gleichung SEIFERT's als eine Zusammenfassung dreier verschiedener Vorgänge aufzufassen sei. Zuerst erleidet der Salicylsäureester durch die hohe Temperatur molekulare Umlagerung in Salicylsäurephenyläther; der Aether verwandelt sich unter Wasserabspaltung in Xanthon; schliesslich wird durch das in der heissen Reaktionsmasse gebildete Wasser eine molekulare Menge des ursprünglichen Esters in Kohlensäureanhydrid und Phenol zersetzt:

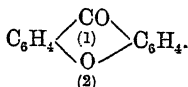


Von je zwei Molekülen Salicylsäureester dient also nur eines zur Synthese von Xanthon, das andere fällt der Zersetzung anheim; es glückt nicht, diese durch das abgespaltene Wasser verursachte sekundäre Reaktion mittels eines Zusatzes wasserentziehender Substanzen zu verhindern.

Geht man anstatt vom Salicylsäurephenylester vom Salicylsäurephenyläther aus, so gelingt allerdings die Ueberführung in Xanthon fast quantitativ; allein praktisch ist damit kein Vortheil erreicht, da der Aether doch wieder erst aus dem Ester dargestellt werden muss.

Gräbe, \*B. 21, 503. Salicylsäurephenyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ (1) \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \\ (2) \end{matrix}$ , mit

der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, verwandelt sich fast quantitativ in Xanthon



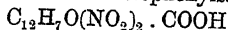
(\*21, 502. Darstellung des Salicylsäurephenyläthers aus dem Salicylsäurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ (1) \\ \text{OH} \\ (3) \end{matrix}$ .)

Gräbe, A. 254, 281. Feststellung des Verlaufes der Synthese von Xanthon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$  aus Salicylsäurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

Seifert, \*J. pr. 31, 478. Gräbe, \*A. 254, 280. Darstellung von Xanthon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$  aus Salol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ : 100 g Salol wer-

den in einem Fraktionirkolben mit sehr weitem Ableitungsrohr so erhitzt, dass das gebildete Phenol im Laufe von 6—7 Stunden stetig abdestillirt; die Ausbeute beträgt 42—45 g rohes Xanthon, welches dadurch gereinigt wird, dass man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol kocht; nach dem Erkalten wird die Mutterlauge, welche die gesammten Verunreinigungen enthält, abgesaugt.

Arbenz, A. 257, 85. Aus Dinitrophenylsalicylsäure

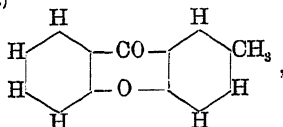
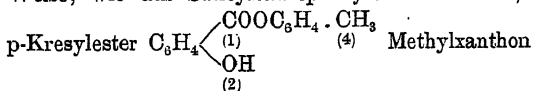


(Stellung der Nitrogruppen unbekannt) durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $150^\circ$  ein Dinitroxanthon  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$ ; daneben eine Dinitroxanthon-sulfonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ , welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $180^\circ$  ausschliesslich entsteht.

S. 86. Analog aus Tribromphenylsalicylsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{OBr}_3 \cdot \text{COOH}$  ein Tribromxanthon  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_3$ .

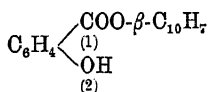
Gräbe, Feer, B. 19, 2612. Phomina, A. 257, 88, 92, 94. In gleicher

Weise, wie aus Salicylsäurephenylester Xanthon, so aus Salicylsäure-



aus Salicylsäure- $\alpha$ -Naphthylester  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow \text{COO-}\alpha\text{-C}_{10}H_7 \\ (1) \\ \searrow OH \\ (2) \end{matrix}$   $\alpha$ -Phenonaphtoxan-

thon  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow O \end{matrix} C_{10}H_8$ , aus Salicylsäure- $\beta$ -Naphthylester



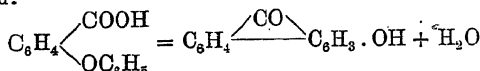
$\beta$ -Phenonaphtoxanthon  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow O \end{matrix} C_{10}H_8$ .

Griess, B. 21, 981. Bei der Umsetzung von o-Diazobenzoësäure-sulfat  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow COOH \\ (1) \\ \searrow N=N \cdot HSO_4 \\ (2) \end{matrix}$  mit Phenol  $C_6H_5OH$  in der Wärme entsteht

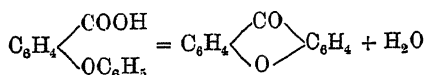
neben Salicylsäurephenyläther  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow COOH \\ (1) \\ \searrow OC_6H_5 \\ (2) \end{matrix}$  und einer nicht weiter be-

kannten Säure Oxydiphenylketon  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ \searrow OH \end{matrix} C_6H_5$ ; vielleicht bildet sich dieses

aus ursprünglich auftretendem Salicylsäurephenyläther durch Wasserabspaltung im anderen Sinne, als diese durch Schwefelsäure hervorgerufen wird:

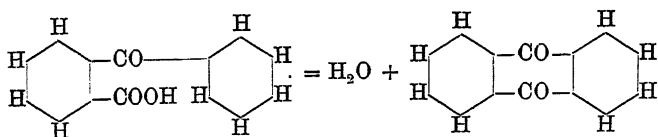


(Muthmasslicher Reaktionsverlauf).

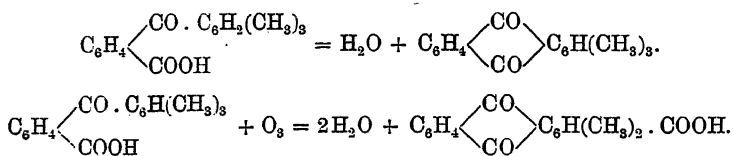


(Reaktionsverlauf in Gegenwart von  $H_2SO_4$ ).

3. Synthese von Anthrachinonen. Benzoyl-o-Benzoësäure verwandelt sich unter Wasserabspaltung in Anthrachinon:



Die Reaktion ist ziemlich allgemein; zahlreiche Substitutionsprodukte und Homologe der Benzoyl-o-Benzoësäure kondensiren sich in gleicher Weise. Als wasserentziehendes Mittel hatten die Entdecker der Synthese, BEHR und VAN DORP (1874), Phosphorpentoxyd verwendet; dasselbe wird jedoch, wie spätere ausgedehnte Versuche lehrten, zweckmässig durch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure ersetzt. Rauchende Schwefelsäure, deren kräftigere Wirkung manchmal erwünscht ist, erzeugt stets mehr oder weniger Anthrachinonsulfonsäuren und bei homologen Benzoylbenzoësäuren durch sekundäre Oxydation unter Zerfall in schweflige Säure und Sauerstoff Anthrachinoncarbonsäuren. So entsteht aus Pseudocumoyl-o-Benzoësäure mit gewöhnlicher Schwefelsäure Trimethylantrachinon, mit rauchender Schwefelsäure eine beträchtliche Menge von Dimethylantrachinoncarbonsäure:

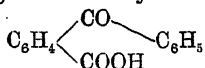


Gewöhnlich erwärmt man die betreffende Benzoyl-o-Benzoësäure mit der 6—10 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100°—180° während einer halben Stunde. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser eingegossen, der Niederschlag abfiltrirt, zuerst mit warmem Wnsser, dann mit sehr verdünntem wässerigen Ammoniak ausgewaschen und getrocknet; aus dem Rohchinon erhält man die reine Substanz am besten durch Ausziehen mit siedendem Xylol, dem man zweckmässig vor dem Erkalten etwas heissen Alkohol zusetzt. Manchmal ist das Rohprodukt schwer zu filtriren und auszuwaschen, weil es theilweise als Milch durch das Filter läuft; bei Anthrachinonen, welche diese Eigenthümlichkeit zeigen, fällt man die schwefelsaure Lösung nicht durch Eingiessen in Wasser, sondern man

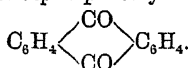
lässt sie in einer flachen Schale an der Luft stehen; die durch Wasseranziehung fortwährend verdünnter werdende Schwefelsäure scheidet das Anthrachinon allmählich in krystallinischem Zustande ab, so dass es leicht ausgewaschen werden kann.

Die Ausbeuten schwanken von 50%—80% der berechneten Menge, sind also befriedigend; die Stellung der Substituenten in den Anthrachinonen ist meistens unmittelbar gegeben, wenn man ihre Stellung an den entsprechenden Benzoyl-o-Benzoë Säuren kennt. Machen schon diese Gründe das Verfahren zu einer werthvollen Darstellungsmethode für Abkömmlinge des Anthrachinons, so wird seine Brauchbarkeit noch durch den Umstand erhöht, dass die Benzoyl-o-Benzoë Säuren — über deren Gewinnung siehe: Bd. I, 207; ferner: ELBS, J. pr. 41, 2 — ziemlich leicht zugängliche Substanzen sind.

Behr, v. Dorp, B. 7, 578. Benzoyl-o-Benzoë Säure



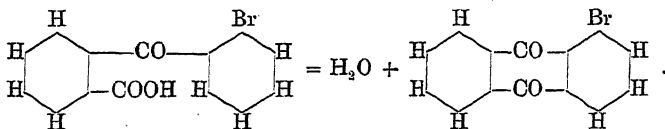
liefert beim Erhitzen mit Phosphorpenutoxyd Anthrachinon



Liebermann, B. 7, 805. Durch Erwärmen von Benzoyl-o-Benzoë Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  mit rauchender Schwefelsäure entsteht

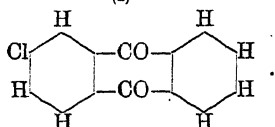
Anthrachinonsulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$

v. Pechmann, B. 12, 2127. Aus o-Brombenzoyl-o-Benzoë Säure durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $180^\circ$   $\alpha$ -Bromanthrachinon:

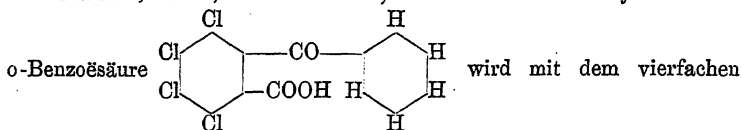


Gräbe, Rée, A. 233, 240. B. 19, R 602. Aus  $\beta$ -Chlorbenzoyl-

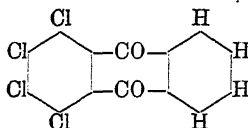
o-Benzoë Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{COOH} \diagup \end{array}$  (4 oder 5)  $\beta$ -Chloranthrachinon



*Kircher*, B. 17, 1167. \*A. 238, 344. Ein Theil Benzoyltetrachlor-



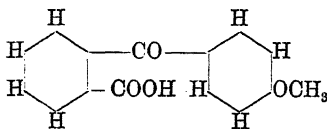
Gewichte einer Schwefelsäure, bestehend aus gleichen Theilen concentrirter Säure und rauchender Säure mit 20% Anhydrid, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann in einer flachen Schale stehen gelassen; allmählich scheidet sich ein Gemisch von Tetrachloranthrachinon



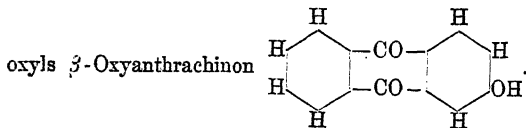
und Tetrachloranthrachinonsulfonsäure  $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  krystall-

nisch ab; nun wird durch Asbest abgesaugt, und mit Wasser die Sulfonsäure von dem Tetrachloranthrachinon getrennt, welches durch Auflösen in Benzol oder Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wird; die Sulfonsäure wird in ihr Baryumsalz übergeführt. Aus 5 g Tetrachlorbenzoylbenzoesäure erhält man 1 g Tetrachloranthrachinon; etwas besser wird die Ausbeute, wenn man die Ketonsäure mit der zwanzigfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure rasch auf 200° erhitzt und dann erkalten lässt.

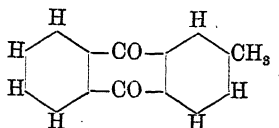
*Nourrisson*, B. 19, 2105. Aus p-Anisoyl-o-Benzoesäure



durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 150° unter Verseifung des Meth-

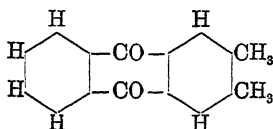


*Gresly*, 234, 239. B. 19, R 686. *Ells*, J. pr. 33, 319; \*41, 4. Aus p-Toluylo-Benzoesäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$  durch Erwärmen mit der achtfachen Menge <sup>(5)</sup> Schwefelsäure auf 125° während einer halben Stunde 70% der theoretischen Ausbeute an  $\beta$ -Methylanthrachinon

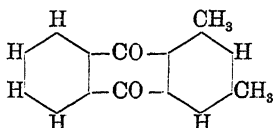




*Elbs, Eurich, B. 20, 1361. Elbs, \*J. pr. 41, 6. B. 23, R 198.* Auf gleiche Weise aus o-Xyloyl-o-Benzoësäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(4.5)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup> 55 %—65 % der berechneten Menge (2.3)-Dimethylantrachinon

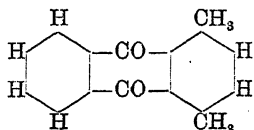


*Gresly, A. 234, 240. B. 19, R 686. Elbs, Günther, B. 20, 1364. Elbs, J. pr. 33, 318; \*41, 13. B. 23, R 198.* Analog mit 60 %—70 % der theoretischen Ausbeute (1.3)-Dimethylantrachinon



aus m-Xyloyl-o-Benzoësäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(3.5)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>

*Gresly, A. 234, 240. B. 19, R 686. Elbs, \*J. pr. 41, 27.* Ebenso 50 %—65 % der berechneten Menge (1.4)-Dimethylantrachinon

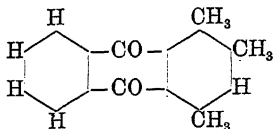


aus p-Xyloyl-o-Benzoësäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(3.6)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>

*Gresly, A. 234, 241. B. 19, R 686. Elbs, \*J. pr. 41, 122. B. 23, R 198.* Geschmolzene Pseudocumoyl-o-Benzoësäure



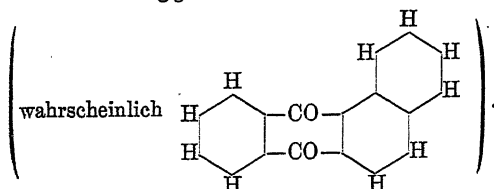
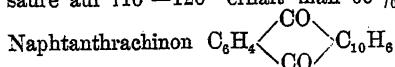
wird mit der 18 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 115° erwärmt, dann 1 Thl. Phosphorpentoxyd eingetragen und nochmals zwei Stunden auf 115°—120° erhitzt; so erhält man 50 %—60 % der berechneten Menge an (1.2.4)-Trimethylantrachinon



Verwendet man rauchende Schwefelsäure, so entsteht viel Dimethylantrachinoncarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{matrix} \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ .

*Elbs, B. 19, 2209.* Durch halbstündiges Erwärmen von Naphtoyl-o-Benzoësäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  mit der zehnfachen Menge Schwefel-

säure auf 110°–120° erhält man 60%–70% der berechneten Menge an

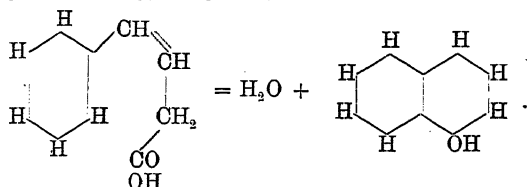


*Elbs*, J. pr. 41, 145. B. 23, R. 199. Phenylbenzoyl-o-Benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  wird durch Schwefelsäure nicht kondensirt, sondern lediglich sulfonirt.

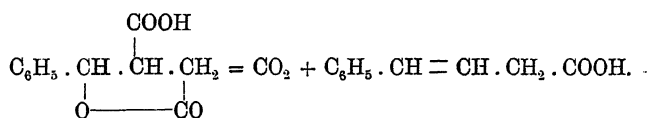
Bei den Synthesen durch intramolekulare Wasserabspaltung aus Säuren, welche in den vorhergehenden Kapiteln zur Sprache gekommen sind, erfolgt die Wasserbildung stets in der Weise, dass das Hydroxyl des Carboxyls mit einem Wasserstoffatom vereinigt austritt; an Stelle des Carboxyls der ursprünglichen Säure findet sich demgemäss in dem Kondensationsprodukt die Carbonylgruppe  $=\text{CO}$ . Bei den im Folgenden behandelten Bildungsweisen dagegen enthält das Kondensationsprodukt die Carbinolgruppe  $\equiv \text{COH}$ , entstanden aus dem Carboxyl des Ausgangsmaterials durch intramolekulare Wasserabspaltung in dem Sinne, dass ein Sauerstoffatom des Carboxyls mit zwei Wasserstoffatomen von anderer Stelle des Moleküls Wasser bildet.

c. Synthese von Naphtolen durch intramolekulare Wasserabspaltung aus Phenylisocrotonsäure und ihren Derivaten.

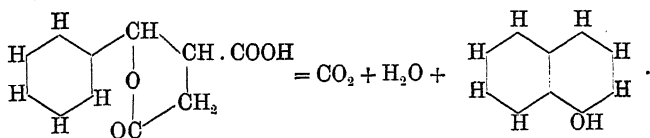
FITTIG und ERDMANN machten im Jahre 1883 die Beobachtung, dass Phenylisocrotonsäure bei der Destillation in  $\alpha$ -Naphtol und Wasser zerfällt:



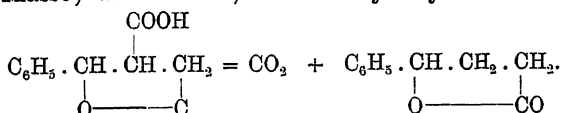
Phenylisocrotonsäure entsteht aus Phenylparaconsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd:



Behufs Darstellung von  $\alpha$ -Naphtol ist es nicht nöthig, von der reinen Phenylisocrotonsäure auszugehen, sondern man kann beide Umsetzungen, die Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und die Kondensation in einer Operation ausführen, indem man einfach die Laktonsäure destillirt:



Der Austritt von Kohlensäure aus der Phenylparaconsäure erfolgt aber nicht ausschliesslich im Sinne der Bildung von Phenylisocrotonsäure, sondern, freilich in ganz untergeordnetem Masse, auch derart, dass Phenylbutyrolakton entsteht:



Diesem Lakton fehlt die Fähigkeit zu weiterer Kondensation und es destillirt, gemischt mit dem aus der Phenylisocrotonsäure stammenden Naphtol, unverändert über.

Für die Synthese von substituirten  $\alpha$ -Naphtolen aus Derivaten der Phenylisocrotonsäure oder der Phenylparaconsäure behalten die obigen Darlegungen ihre Giltigkeit. Das Verfahren liefert gewöhnlich mässige Ausbeuten, im günstigsten Falle 50 % der berechneten Menge. Trotzdem ist es, abgesehen von dem hohen theoretischen Interesse, welches eine so einfache und klare Synthese des  $\alpha$ -Naphtols in Anspruch nimmt, von grosser Wichtigkeit für die Chemie des Naphtalins. Denn mit seiner Hülfe lassen sich eine Anzahl von Substitutionsprodukten des Naphtalins mit zweifellos bekannter Stellung der Substituenten gewinnen, wodurch die bisher spärlichen zuverlässigen Anhaltspunkte für den Stellungsnachweis bei Naphtalinderivaten in erwünschter Weise vermehrt werden.

Kondensationsmittel finden bei der Reaktion keine Anwendung; die betreffende Paraconsäure oder Isocrotonsäure

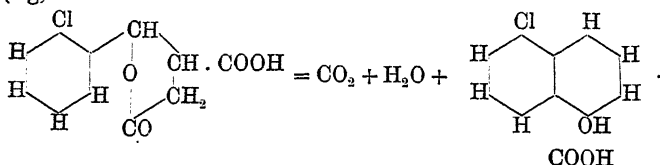
wird aus einem Fraktionirkolben rasch in eine sehr geräumige, gut gekühlte Vorlage überdestilliert, das Destillat gleichzeitig mit sehr verdünnter Natronlauge und mit Aether durchgeschüttelt und die beiden Flüssigkeiten getrennt. Die Natronlauge enthält das Naphtol, welches durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt wird; im Aether sind Laktone und sonstige Nebenprodukte gelöst.

*Fittig, Erdmann*, B. 16, 43. \*A. 227, 242. B. 18, R. 228. Synthese von  $\alpha$ -Naphtol  $C_{10}H_7-\alpha-OH$  aus Phenylisocrotonsäure  
 $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

und aus Phenylparaconsäure  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Ausbeute etwa 25 %  
 $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ O - CO \end{array}$

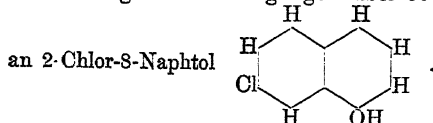
der angewandten Säure.

*Erdmann, Kirchhoff*, \*A. 247, 372. B. 21, R. 733. Durch Destillation von lufttrockener o-Chlorphenylparaconsäure (30 g) 4-Chlor-8-Naphtol (8 g):



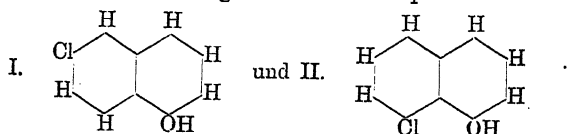
\*S. 374. p-Chlorphenylparaconsäure  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} (4) \\ CH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} (1) \\ COOH \\ | \\ O - CO \end{array}$  liefert

unter den gleichen Bedingungen über 50 % der theoretischen Ausbeute



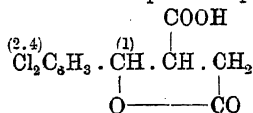
S. 376. Aus m-Chlorphenylparaconsäure  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} (3) \\ CH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} (1) \\ COOH \\ | \\ O - CO \end{array}$

erhält man von den beiden möglichen Chlor- $\alpha$ -Naphtolen

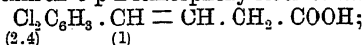


nur das 3-Chlor-8-Naphtol (I) in geringer Ausbeute; die Laktonsäure destilliert grossentheils unverändert über.

*Erdmann*, B. 21, 3444. Aus o-p-Dichlorphenylparaconsäure

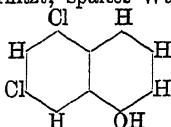


entsteht beim Destilliren o-p-Dichlorphenylisocrotonsäure

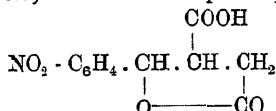


diese, auf einige Minuten auf ihren Siedepunkt erhitzt, spaltet Wasser

ab und verwandelt sich in 2.4-Dichlor-8-Naphtol



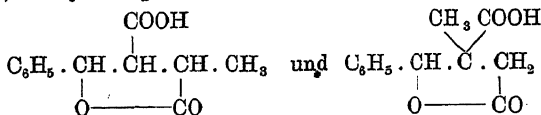
*Salomonson*, B. 18, 2155. m- und p-Nitrophenylparaconsäure



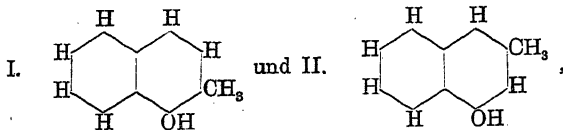
gehen weder für sich noch mit Kondensationsmitteln erhitzt in Nitronaphtole  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$  über.

*Fittig*, *Liebermann*, B. 20, 3182. Die beiden aus Benzaldehyd

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  und Brenzweinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$  sich bildenden Lactonsäuren, Phenylhomoparaconsäure und Phenylisohomoparaconsäure

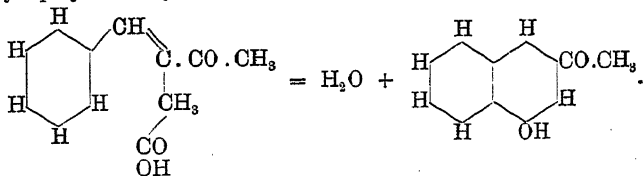


liefern erhebliche Mengen zweier  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Naphtole,



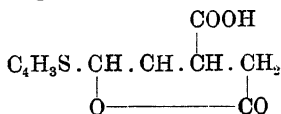
wahrscheinlich I. der Homo- und II. der Isohomoparaconsäure entsprechend.

*Erdmann*, B. 21, 635. A. 254, 182; \*197. Benzylidenlävulinsäure ( $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -Acetoisocrotonsäure) verwandelt sich bei der Destillation in 1-Oxynaphtyl-3-Methylketon (3-Aceto-1-Naphtol):

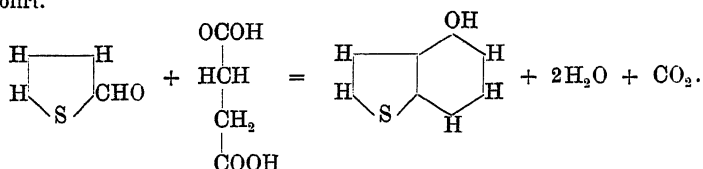


Das aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge mit Kohlensäure ausgefällte Keton wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus mässig verdünnter Essigsäure rein.

Biedermann, B. 19, 1618. Durch Kochen von  $\beta$ -Thiophenaldehyd mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhält man  $\alpha$ -Oxythionaphten; die Zwischenprodukte der Reaktion, Thienylparaconsäure:

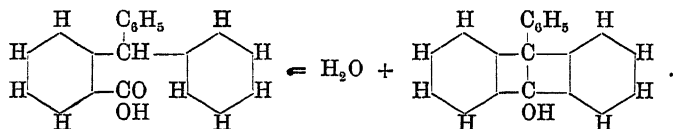


und Thienylisocrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  wurden nicht isolirt.



d. Intramolekulare Wasserabspaltung aus Triphenylmethan-o-Carbonsäuren, Synthese von  $\gamma$ -Phenylanthranolen (Phtalidinen).

Durch Austritt eines Moleküls Wasser geht 1 Mol. Triphenylmethan-o-Carbonsäure in 1 Mol.  $\gamma$ -Phenylanthranol über:

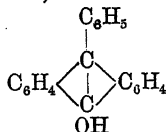


Die Reaktion erstreckt sich auf alle bisher daraufhin untersuchten substituirten Triphenylmethan-o-Carbonsäuren, ist also allgemein.

Um  $\gamma$ -Phenylanthranole darzustellen, löst man die betreffenden, fein gepulverten Triphenylmethancarbonsäuren in der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf und giesst nach kurzem Stehen die Lösung in Wasser; der Niederschlag wird gesammelt, mit ganz verdünnter Sodalösung zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt oder, wenn es sich um unkrystallisirbare Anthranole handelt, durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Meistens sind die Ausbeuten mässig. Das Verfahren,

von BAEYER im Jahre 1880 entdeckt, hat vorwiegend theoretisches Interesse.

Baeyer, Schilling, \*A. 202, 54. Darstellung von  $\gamma$ -Phenylanthranol

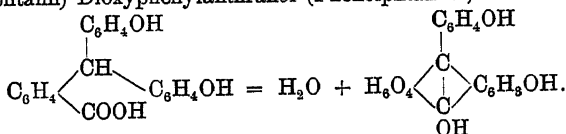


aus Triphenylmethan-o-Carbonsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ .  
(1) (2)

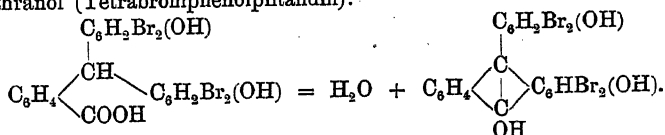
v. Peckmann, B. 13, 1616.  $\gamma$ -Oxyphenylanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$

aus Oxytriphenylmethan-o-Carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$

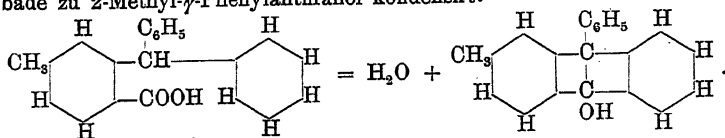
Baeyer, \*A. 202, 90. Aus Dioxytriphenylmethan-o-Carbonsäure (Phenolphthalin) Dioxyphenylanthranol (Phenolphthalidin):



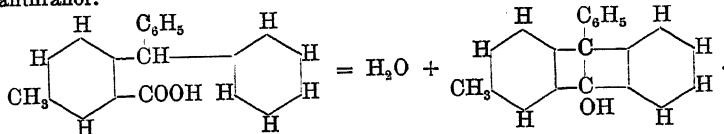
S. 93. Analog aus Tetrabromphenolphthalin Tetrabromdioxyphenylanthranol (Tetrabromphenolphthalidin):



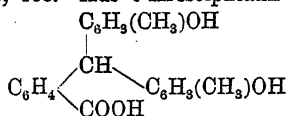
Hemilian, B. 16, 2365. (1.4)-Methyltriphenylmethancarbonsäure wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zu 2-Methyl- $\gamma$ -Phenylanthranol condensirt:



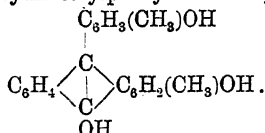
Hemilian, B. 19, 3064. Analog aus (1.3)-Methyltriphenylmethancarbonsäure in geringer Ausbeute (aus 15 g Säure 2 g) 3-Methyl- $\gamma$ -Phenylanthranol:



*Fraude*, A. 202, 168. Aus o-Kresolphtalin



o-Kresolphtalidin (Dioxydimethylphenylanthranol)

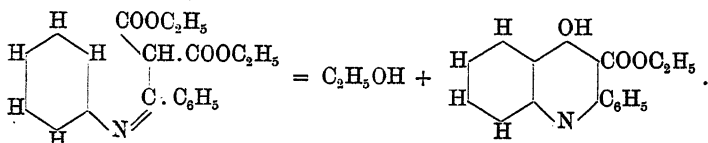


Ueber die Bildung von Cörulein, welche wahrscheinlich auf einem den oben beschriebenen Kondensationen ähnlichen Prozesse beruht, siehe:

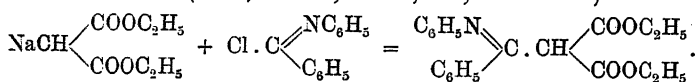
*Baeyer*, B. 4, 556; 663. *O. Fischer*, A. 206, 107.

e. Kondensation von Anilbenzenylmalonsäureestern zu Oxyphenylchinolincarbonsäureestern.

Wird Anilbenzenylmalonsäure einige Minuten auf 150° bis 160° erhitzt, so destillirt Alkohol ab, und der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse von  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester:



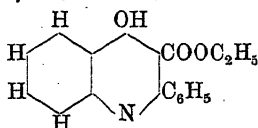
Durch einfaches Auskochen mit etwas Alkohol erhält man das Kondensationsprodukt rein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Zeit ist diese synthetische Bildungsweise noch nicht so vielseitig untersucht, dass man ein sicheres Urtheil über ihren Werth als allgemeine Darstellungsmethode fällen kann. Die Anilbenzenylmalonsäureester gewinnt man durch Umsetzung von Benzanilidimidchloriden mit Natriummalonsäureester: (*Just*, B. 18, 2624; 19, 984—987).



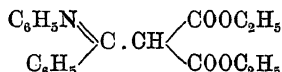
Die Darstellung von Imidchloriden findet sich beschrieben: *Wallach*, A. 184, 80. *Just*, B. 19, 980—984.



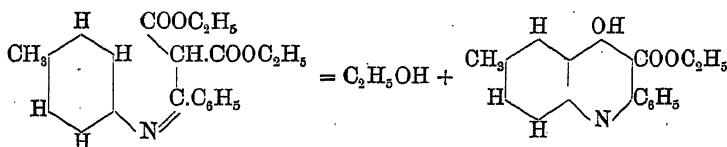
*Just*, \*B. 18, 2632.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester



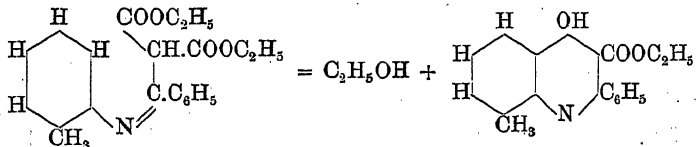
aus Anilbenzenylmalonsäureester



*Just*, B. 19, 1542. Durch Erhitzen von p-Tolilbenzenylmalonsäureester auf 160°  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenyl-p-Toluchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester:



S. 1545. Analog verwandelt sich bei 170° o-Tolilbenzenylmalonsäureester in  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenyl-o-Toluchinolin- $\beta$ -Carbonsäureester:



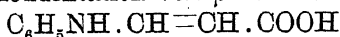
Ueber die Synthese von Akridinen aus Diphenylamin-carbonsäure und Säureamiden durch intramolekulare Wasserabspaltung siehe: Synthesen durch Wasserabspaltung aus Säuren mit Aminen S. 308.

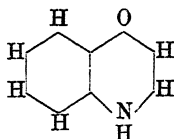
Der Verlauf der Wasserabspaltung aus Anilidobrenzweinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  war mehrere Jahre hindurch Gegenstand einer Streitfrage zwischen REISSERT und ANSCHÜTZ. REISSERT sprach die Produkte als Chinolinabkömmlinge an, während ANSCHÜTZ den Nachweis führte, dass Säureanile und Anilsäuren vorliegen.

*Reissert, Tiemann*, B. 19, 624. *Reissert*, B. 21, 1362; 1380; 1385; 1942; 3257. 22, 2281. 23, 542. 23, 1620.

*Anschütz*, B. 21, 3252. 22, 731. 23, 887. A. 246, 115. 248, 269.

Ueber die Kondensation von  $\beta$ -Anilidoacrylsäure



zu  $\gamma$ -Ketohydrochinolin

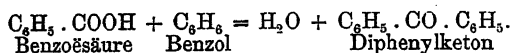
siehe: REISSERT, B.

20, 3108. (21, 1376.)

2. Synthese von Ketonen durch Wasserabspaltung aus Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen oder aromatischen Aminen.

a. Kondensation von Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wenn das Hydroxyl der Carboxylgruppe einer Säure mit einem Wasserstoffatome aus dem aromatischen Kern eines Kohlenwasserstoffes als Wasser sich abspaltet, so vereinigen die beiden Reste sich zu einem Keton:



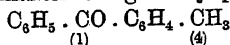
Die Wasserbildung findet nur schwierig statt. Die Säure wird mit einem Ueberschuss von Kohlenwasserstoff und ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentoxyd unter Druck einige Stunden auf  $180^\circ$ — $220^\circ$  erhitzt. Durch Waschen mit Lauge unter Durchleiten von Wasserdampf bringt man gleichzeitig die unangegriffene Säure in wässrige Lösung und entfernt den überschüssigen Kohlenwasserstoff; das rückständige Rohketon wird durch fraktionierte Destillation oder Krystallisation gereinigt. Gewöhnlich sind die Ausbeuten mässig. Da alle nach diesem, von KOLLARITS und MERZ (1872) aufgefundenen Verfahren darstellbaren Ketone auch nach der Synthese von FRIEDEL-CRAFTS gewonnen werden können, so hat es seine frühere Bedeutung als Darstellungsmethode verloren.

*Kollarits, Merz*, \*B. 5, 447. 6, 536. Ein Gemenge aus 20 g Benzoëssäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ , 25 g Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 32 g Phosphorpentoxyd und 30 g Sand, um eine gleichförmige Mischung zu erzielen, wird in Einschmelzröhren 4—5 Stunden auf  $180^\circ$ — $200^\circ$  erhitzt und liefert 15 g Diphenylketon (Benzophenon)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Benzol, mit Benzoëssäure oder

Benzoëssäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{array}$  ohne Kondensationsmittel erhitzt, reagiert nicht. Dagegen wird die Ketonbildung nicht nur durch Phosphorpentoxyd  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sondern auch durch Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  und selbst

durch Pyrophosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , freilich nur unvollkommen, herbeigeführt.

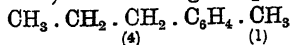
*Kollarits, Merz*, \*B. 6, 538. *Thörner*, \*A. 189, 84. Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  reagiert mit Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  leichter als Benzol und liefert ein Gemenge von o-Tolylphenylketon und p-Tolylphenylketon. *Thörner* erhitzte eine Mischung aus 1000 g Benzoesäure, 1333 g Toluol, 1333 g Phosphorpentoxyd und 1333 g Quarzsand, in 100 Einschmelzröhren vertheilt, auf  $200^\circ$ – $220^\circ$  während acht Stunden und erhielt 732 g reines Phenyltolylketon; davon krystallisirten 330 g Phenyl-p-Tolylketon



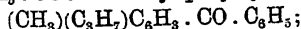
aus, während 402 g, bestehend aus Phenyl-o-Tolylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , (1) (2)

mit darin gelöster Paraverbindung, flüssig blieben.

*Kollarits, Merz*, B. 6, 546. Analog aus p-Cymol



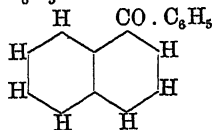
und Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  Phenyl-p-Cymylketon



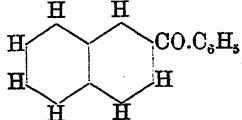
Ausbeute gering.

*Zincke, Forst*, B. 9, 177. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Phenylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  in geringer Ausbeute Phenylbenzylketon (Desoxybenzoïn)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Kollarits, Merz*, \*B. 6, 541. Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  condensiren sich zu einem Gemisch von Phenyl- $\alpha$ -Naphtylketon



und Phenyl- $\beta$ -Naphtylketon

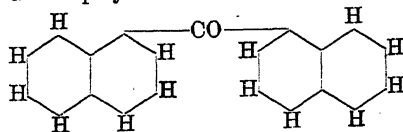


S. 542. Aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\alpha$ -Naphtoesäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \alpha\text{-COOH}$  Phenyl- $\alpha$ -Naphtylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; Ausbeute gering.

S. 543. Etwas glatter bildet sich Phenyl- $\beta$ -Naphtylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$

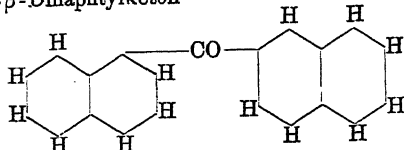
aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\beta$ -Naphtoesäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \beta\text{-COOH}$ .

S. 544.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtylketon



aus Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und  $\alpha$ -Naphtoesäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \alpha\text{-COOH}$ .

S. 545.  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylketon



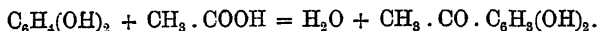
aus Naphtalin und  $\beta$ -Naphtoesäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \beta\text{-COOH}$ .

S. 547. Aus Benzoësäure  $C_6H_5.COOH$  mit Chlorbenzol  $C_6H_5.Cl$  Chlor-diphenylketon  $C_6H_5.CO.C_6H_5.Cl$  und mit Brombenzol  $C_6H_5.Br$  Brom-diphenylketon  $C_6H_5.CO.C_6H_5.Br$ .

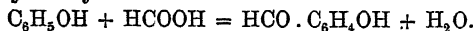
S. 548. Die Darstellung von Acetophenon  $CH_3.CO.C_6H_5$  aus Essigsäure  $CH_3.COOH$  und Benzol  $C_6H_6$  gelingt nicht.

### b. Kondensation von Säuren mit Phenolen.

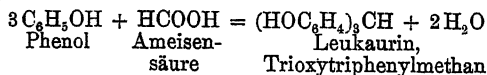
Gemäss der grösseren Reaktionsfähigkeit der Phenole erfolgt die Wasserabspaltung aus Säuren mit Phenolen beträchtlich leichter als mit Kohlenwasserstoffen. Es genügt, die Mischungen, gewöhnlich unter Zusatz von Chlorzink oder Zinn-tetrachlorid, in offenen Gefässen zu erhitzen. Beispielsweise sei die Bildung von Dioxyacetophenon (Resacetophenon) aus Resorcin und Essigsäure durch eine Gleichung veranschaulicht:



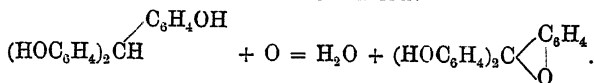
Allen anderen Säuren gegenüber nimmt die Ameisensäure eine Ausnahmestellung ein; sie liefert nämlich bei der Kondensation mit Phenolen keine Ketone, sondern Leukaurine, die durch Sauerstoffaufnahme während der Operation in Aurine übergehen. Dieses eigenthümliche Verhalten der Ameisensäure erklärt sich leicht aus ihrer Konstitution. Da ihr ein Kohlenwasserstoffrest fehlt, so enthalten die aus einem Molekül Ameisensäure und einem Molekül Phenol durch Wasserstoffaustritt entstehenden Produkte nur einen Kohlenwasserstoffrest an die Carbonylgruppe gebunden, sind also nicht Oxyketone, sondern Oxyaldehyde:



Unter den obwaltenden Versuchsbedingungen setzen sich diese Oxyaldehyde sofort mit je zwei Molekülen Phenol unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Wasser um, so dass die Gleichung:

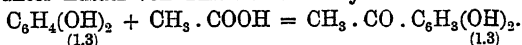


nicht nur die thatsächlich stattfindende, sondern auch zugleich die theoretisch zu erwartende Reaktion summarisch darstellt. Als sekundärer Prozess kommt dann noch die freiwillige Oxydation der Leukaurine zu Aurinen hinzu:



Die Bildungsweise der Oxyketone aus Säuren und Phenolen findet nur in geringem Umfange Verwendung als Darstellungsmethode; denn die Ausbeuten sind gewöhnlich nicht besonders gut und die Reinigung der Produkte ziemlich schwierig.

*Nencki, Sieber*, J. pr. **23**, 147; 540. B. **14**, 677 R. **14**, 1566. Ein Gemisch aus 10 Thln. Resorcin, 15 Thln. Eisessig und 15 Thln. Chlorzink wird im offenen Kolben erhitzt, bis gegen 145°–150° unter heftiger Reaktion die Kondensation eintritt; nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgelaugt und das krystallinisch zurückbleibende m-Dioxyacetophenon (Resacetophenon) aus siedender verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert:



Durch weitere Wasserabspaltung entstehen aus m-Dioxyacetophenon Resacetoin:  $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , sowie unter gleichzeitiger Reduktion Acetfluorescein:  $3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{O} + \text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8$ .

*Nencki*, B. **23**, R 150. Vorläufige Mittheilung über die Bildung von Oxyketonen durch Kondensation von Propionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Buttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und Valeriansäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$  mit Phenolen in Gegenwart von Chlorzink.

*Nencki, Schmid*, J. pr. **23**, 546. B. **14**, 1567 R. Aus Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und Eisessig  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  mit Chlorzink bei 140°–145° p-Dioxyacetophenon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  (Chinacetophenon).

(2) (1.4)

*Nencki, Sieber*, J. pr. **23**, 147; 538. B. **14**, 1567 R. Ebenso aus Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  mit Eisessig  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  und Chlorzink Trioxyacetophenon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$  (Gallacetophenon).

(1.2.3) (1.2.3)

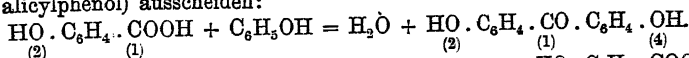
*Witt*, B. **21**, 321. Beim Sulfoniren von  $\alpha$ -Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \alpha\text{-OH}$  in Eisessig-Lösung bildet sich stets als Nebenprodukt  $\alpha$ -Oxynaphtylmethylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \alpha\text{-OH}$ .

\*S. 324. Wenn man ein Gemisch von  $\alpha$ -Naphtol, Eisessig und Chlorzink zum Sieden erhitzt, so erhält man etwa 30% vom Gewichte des  $\alpha$ -Naphtols an  $\alpha$ -Oxynaphtylmethylketon.

*Michael*, B. **14**, 656. \*16, 2298 R. Eine Mischung aus 50 g Phenol und ebensoviel Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  wird mit 40 g Zinntetrachlorid

(2) (1)

(Chlorzink giebt weniger gute Ausbeute) 14 Stunden auf 115°–120°, dann noch einige Stunden auf 125° erhitzt. Aus der Schmelze treibt man zuerst mit Dampf das Phenol ab, dann kocht man sie mit einem grossen Ueberschusse von Sodälösung aus, filtrirt und fällt das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure; der Niederschlag wird mehrmals in Natronlauge aufgenommen und durch Kohlensäure wieder gefällt, bis sich statt eines röthlichen Pulvers weisse Nadeln von reinem s-o-p-Dioxybenzophenon (Salicylphenol) ausscheiden:

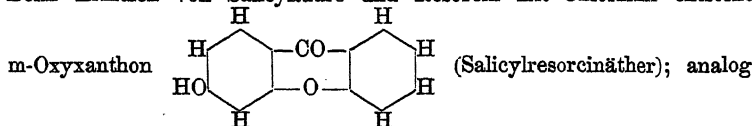


Auf gleiche Weise erhält man aus p-Oxybenzoesäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  s-p-Dioxybenzophenon  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  und

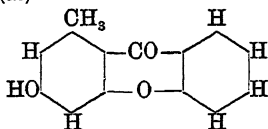
(4) (1) (4)

aus Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  und Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (Erhitzung auf  $200^\circ$  erforderlich) Trioxybenzophenon  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ .

Beim Erhitzen von Salicylsäure und Resorcin mit Chlorzink entsteht

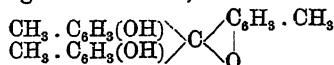


aus Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  Oxymethylxanthon (Salicylorcinäther)

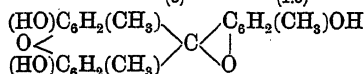


Nencki, \*J. pr. 25, 273. B. 15, 1578 R. Darstellung von Aurin  $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}$  durch Zusammenschmelzen von Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Ameisensäure  $\text{HCOOH}$  und Chlorzink; das ursprüngliche Kondensationsprodukt, Leukaurin  $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$ , oxydirt sich während der Operation zu Aurin.

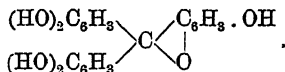
S. 275. Analog aus Kresol (einem vorwiegend p-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) enthaltenden Gemenge von Isomeren) Kresolaurin



S. 277. Ebenso aus Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  Orcinaurin



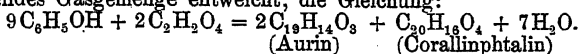
Nencki, Schmid, J. pr. 28, Aus Ameisensäure  $\text{HCOOH}$  und Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  mit Chlorzink bei  $140^\circ$ — $145^\circ$  Resaurin



Nencki, J. pr. 25, 273. Darlegung der Ansicht, dass bei der Synthese des Aurins aus Oxalsäure  $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt (A. 119, 169) die aus der Oxalsäure entstehende Ameisensäure der wirksame Bestandteil ist.

Dale und Schorlemmer, A. 196, 79, stellen für diese Bildungsweise die Gleichung:  $3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8 + \text{CH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  auf, Zulkowski, A. 202, 184. dagegen auf Grund der Beobachtung, dass

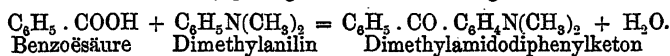
während der Reaktion ein stets aus gleichen Raumtheilen CO und CO<sub>2</sub> bestehendes Gasmengenge entweicht, die Gleichung:



Siehe hierüber auch: *Fresenius*, J. pr. 5, 193; *Gukassianz*, B. 11, 1179.

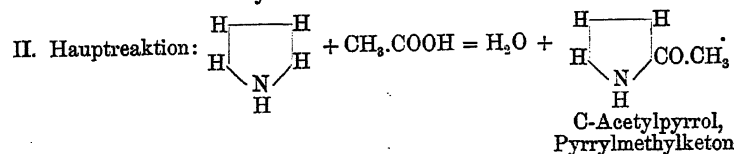
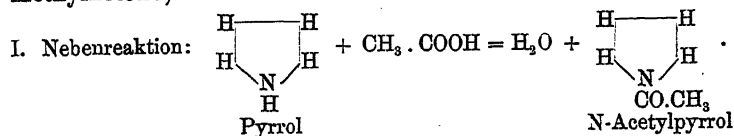
c. Synthese von Amidoketonen durch Kondensation von Säuren mit Aminen.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie bei Kohlenwasserstoffen und Phenolen, gelingt die Ketonisirung auch bei Aminen:



Die Kondensation wird herbeigeführt durch Erhitzen des Gemisches aus Amin und Säure oder Säureanhydrid mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd. In einigen Fällen verläuft die Reaktion ziemlich glatt, doch hat das Verfahren nur beschränkte Anwendung als Darstellungsmethode gefunden.

Eine besondere Stellung nehmen die Basen der Pyrrolreihe ein; hier findet die Ketonisierung so leicht statt, dass beispielsweise bei den Versuchen, diese Basen zu acetylieren, also die Acetylgruppe für den Imidwasserstoff einzuführen, überwiegend an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff in Reaktion tritt und somit statt N-Acetylpyrrolen C-Acetylpyrrole, Pyrrolmethylketone, sich bilden.



Wahrscheinlich hat an dem eigenthümlichen Verhalten der Pyrrole der Umstand wesentlichen Antheil, dass allgemein Pyrrole, welche am Stickstoff gebundene Alkyle oder Säurereste enthalten, in höherer Temperatur molekulare Umlagerung erleiden in der Art, dass diese Gruppen vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandern; siehe hierüber Bd. I, S. 181, 182, 183.

*Klingel*, B. 17, 1613. \*18, 2688. Ein Gemisch aus 2 Thln. Anilin  $C_6H_5NH_2$ , 5 Thln. Essigsäureanhydrid  $(CH_3CO)_2O$  und 3 Thln. Chlor-

zink wird 4–5 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten; hierauf wird die Reaktionsmasse zur Zersetzung von Acetanilid  $C_6H_5NH.CO.CH_3$  mit concentrirter Salzsäure anhaltend gekocht und nachher in so viel Natronlauge eingegossen, dass das ursprünglich ausgefallene Zinkoxydhydrat sich wieder völlig löst. Aus dem aufschwimmenden Oele wird durch Dampf das Anilin abgetrieben, der Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht und die vereinigten Auszüge zur Krystallisation eingedampft; Ausbeute an p-Amidoacetophenon  $C_6H_5.CO.C_6H_4NH_2$  50%–60% des angewandten Anilins. <sup>(1)</sup> <sup>(4)</sup>

\*S. 2696. Ganz auf gleiche Weise aus o-Toluidin  $CH_3.C_6H_4NH_2$  o-Amidotolyl-m-Methylketon  $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)NH_2$ . <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(5)</sup> <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>

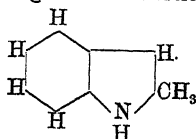
O. Fischer, \*B. 10, 958. \*A. 206, 88. 140 g Benzoëssäure  $C_6H_5.COOH$ , 100 g Dimethylanilin  $C_6H_5N(CH_3)_2$  und 80–100 g Phosphorpentoxyd werden unter Druck 6–8 Stunden auf 180°–200° erwärmt; dann wird die Schmelze mit Ligroin ausgezogen, durch Ausschütteln mit Kalilauge die Benzoëssäure entfernt und destillirt; zuerst geht Ligroin, hierauf Dimethylanilin und schliesslich zwischen 330°–340° die Hauptmenge des Ketons über. Die Ausbeute an Dimethylamidodiphenylketon  $C_6H_5.CO.C_6H_4N(CH_3)_2$  beträgt 60 g.

\*S. 911. Ganz analog aus Dimethyl-o-Toluidin  $CH_3.C_6H_4N(CH_3)_2$  Dimethylamidophenyltolylketon  $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$ . <sup>(1)</sup>

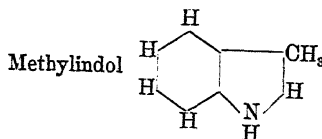
Ciamician, Dennstedt, \*B. 16, 2348. B. 17, 432; 533; 2945. Man kocht 50 g Pyrrol  $C_4H_5NH$  mit 300 g Essigsäureanhydrid  $(CH_3.CO)_2O$  und 60 g geschmolzenem Natriumacetat  $CH_3.COONa$  6 Stunden am Rückflusskühler und destillirt den Kolbeninhalt unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade; es gehen Essigsäureanhydrid, Pyrrol und geringe Mengen von Acetylverbindungen über. Den Rückstand destillirt man mit Wasserdampf; sobald die übergelassene Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle absetzt, unterbricht man den Dampfstrom und setzt der Flüssigkeit im Kolben, wenn noch ungelöste Substanz vorhanden ist, siedendes Wasser zu, worauf man kurze Zeit mit Thierkohle kocht und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten krystallisiertes Pyrrolmethylketon  $CH_3.CO.C_4H_5NH$  ab; den Rest des Ketones schüttelt man aus der Mutterlauge mit Aether aus. Die Gesamtausbeute beträgt 20 g; im Wasserdampfdestillate finden sich geringe Mengen N-Acetylpyrrol  $C_4H_4NCO.CH_3$ .

Ciamician, Silber, B. 19, 1956. Dennstedt, B. 22, 1925. Wahrscheinlichkeitsbeweise, dass die Ketonisirung bei Pyrrolen stets in  $\alpha$ -Stellung stattfindet und desshalb allgemein nur 2 Säurereste eintreten können, bei  $\alpha$ -Derivaten nur mehr einer, während  $\alpha$ - $\alpha'$ -Derivate überhaupt keine Ketone liefern. (Auf Indole darf diese Regel nicht übertragen werden,

denn es lassen sich aus  $\alpha$ -Methylindol



wie aus  $\beta$ -

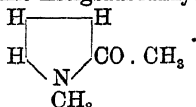


Methylindol

Methylketone darstellen.



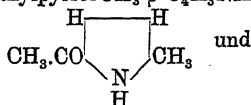
*Ciamician, Dennstedt*, B. 17, 2952. Durch Kochen von N-Methylpyrrol  $C_4H_4NCH_3$  mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat N-Methylpyrrolmethylketon



*Dennstedt, Lehne*, B. 22, 1918, empfehlen allgemein zur Darstellung von Pyrrolmethylketonen die Pyrrole (1 Thl.) mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid (2—3 Thle.) und geschmolzenem Natriumacetat (1 Thl.) während 3—4 Stunden im Rohr auf  $190^\circ$  zu erhitzen, mit Dampf aus dem Reaktionsprodukt die stets als Nebenprodukt auftretenden N-Acetylpyrrole abzublasen, den wässerigen Auszug mit Aether auszuschütteln und schliesslich den ätherischen Auszug fraktioniert zu destillieren.

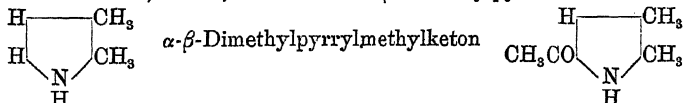
*Dennstedt, Lehne*, B. 22, 1918. *Ciamician, Silber*, B. 19, 1408. Aus  $\alpha$ -Methylpyrrol  $CH_3$ - $\alpha$ - $C_4H_3NH$  und aus  $\beta$ -Methylpyrrol  $CH_3$ - $\beta$ - $C_4H_3NH$

auf obige Weise  $\alpha$ -Methylpyrrol- $\alpha$ -Methylketon



$\beta$ -Methylpyrrolmethylketon  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \rangle C_4H_3NH$ .

*Dennstedt*, B. 22, 1925. Aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylpyrrol



*Dennstedt, Zimmermann*, B. 19, 2194. Aus C-Dimethylpyrrol  $(CH_3)_2C_4H_2NH$  ein sehr schwer rein zu gewinnendes C-Dimethylpyrrolmethylketon  $(CH_3)_2(CH_3CO)C_4H_2NH$ .

*Dennstedt, Zimmermann*, B. 19, 2192. *Dennstedt*, B. 23, 2564.

Aus C-Aethylpyrrol C-Aethylpyrrolmethylketon  $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ CH_3CO \end{array} \rangle C_4H_2NH$ .

S. 2566. Aus Diäthylpyrrol  $(C_2H_5)_2C_4H_2NH$  Diäthylpyrrolmethylketon  $\begin{array}{c} (C_2H_5)_2 \\ CH_3CO \end{array} \rangle C_4H_2NH$  und (S. 2567) aus Triäthylpyrrol  $(C_2H_5)_3C_4H_2NH$

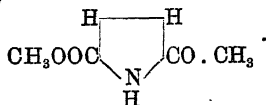
Triäthylpyrrolmethylketon  $\begin{array}{c} (C_2H_5)_3 \\ CH_3CO \end{array} \rangle C_4H_2NH$ .

*Dennstedt, Zimmermann*, B. 20, 852. Aus C-Isopropylpyrrol

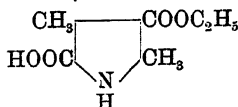
$(CH_3)_2CH$ - $C_4H_3NH$  C-Isopropylpyrrolmethylketon  $\begin{array}{c} (CH_3)_2CH \\ CH_3CO \end{array} \rangle C_4H_3NH$ .

*Ciamician, Silber*, B. 17, 1155. Durch sechsständiges Erhitzen von Pyrrol- $\alpha$ -Carbonsäuremethylester  $CH_3OOC$ - $\alpha$ - $C_4H_3NH$  mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf  $250^\circ$ — $260^\circ$   $\alpha$ -Pyrrolmethylketon-

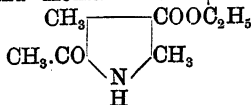
$\alpha$ -Carbonsäuremethylester



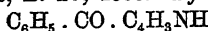
*Magnanini*, B. 21, 2865. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus der  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylpyrrol- $\alpha'$ - $\beta$ -Dicarbonestersäure



unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylpyrrol- $\alpha'$ -methylketon- $\beta$ -Carbonsäureester

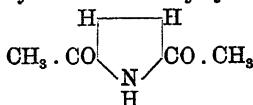


*Ciamician, Dennstedt*, B. 17, 2955. Pyrrolphenylketon

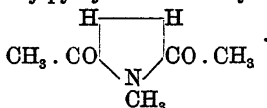


erhält man durch Erhitzen eines Gemisches aus Pyrrol, Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat.

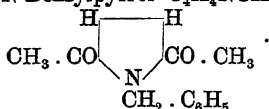
*Ciamician, Silber*, B. 18, (881); 1466. Durch Erhitzen von Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NH}$  mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf  $240^\circ$ — $260^\circ$  erhält man 38% des angewandten Pyrrols an  $\alpha$ - $\alpha'$ -Pyrroldimethylketon



*Ciamician, Silber*, B. 20, 1368. Auf gleiche Weise aus N-Methylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NCH}_3$  N-Methylpyrrol- $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyldiketon

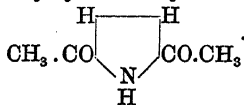


S. 1370. Ebenso aus N-Benzylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  N-Benzylpyrrol- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimethyldiketon



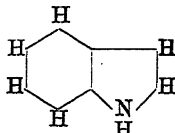
*Ciamician, Dennstedt*, B. 17, 2953. Aus Pyrrol- $\alpha$ -methylketon

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \alpha\text{-C}_4\text{H}_5\text{NH}$  Pyrrol- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimethyldiketon



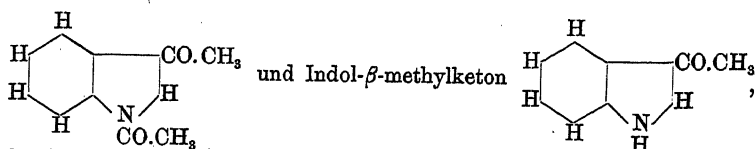
*Baeyer*, B. 12, 1314. *E. Fischer*, B. 19, 2990. *Zatti, Ferrarini*, B. 23, 1359. Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid

$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$  auf Indol



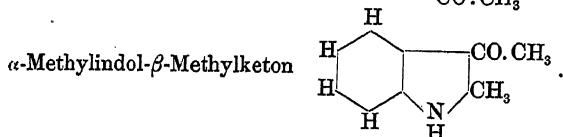
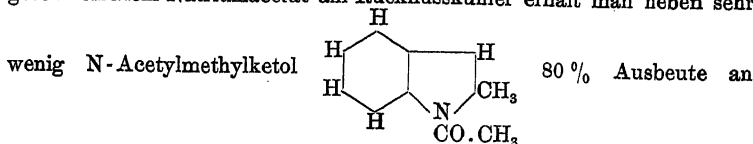
entstehen gleichzeitig N-Acetyl-

indol  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NCO} \cdot \text{CH}_3$ , N- $\beta$ -Diacetylindol (Acetylindol- $\beta$ -methylketon)

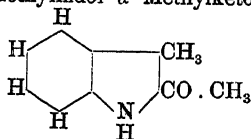


das letztere nur in sehr geringer Menge; die Hauptmasse davon bildet sich erst bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes in Folge der Zersetzung des Acetylmethylketons durch Wasser in Essigsäure und Indolmethylketon.

Jackson, B. 14, 880. Magnanini, B. 21, 1936. Durch Kochen von α-Methylindol (Methylketol)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$  mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler erhält man neben sehr



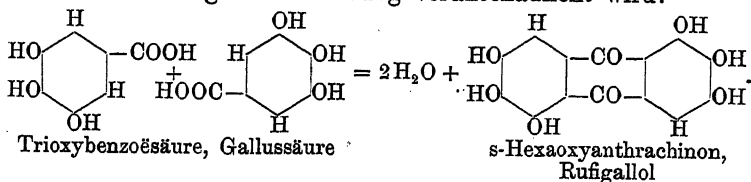
B. 21, 1938. β-Methylindol-α-Methylketon



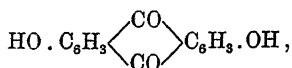
in geringer Ausbeute beim Erhitzen von β-Methylindol (Skatol)  $\text{CH}_3 \cdot \beta\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}$  mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200°.

3. Synthese von Oxyanthrachinonen durch Wasserabspaltung aus Oxybenzoessäure unter sich oder mit Benzoessäure.

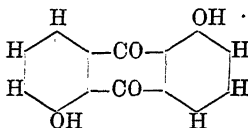
Die Bildung von Oxyanthrachinonen aus Oxybenzoessäuren gehört zu den am längsten bekannten Synthesen, wenn auch die richtige Deutung des Vorganges erst später erfolgte. Schon im Jahre 1837 machte ROBIQUET eine Mittheilung über die Umwandlung der Gallussäure in Rufigallol, eine Kondensation, welche durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



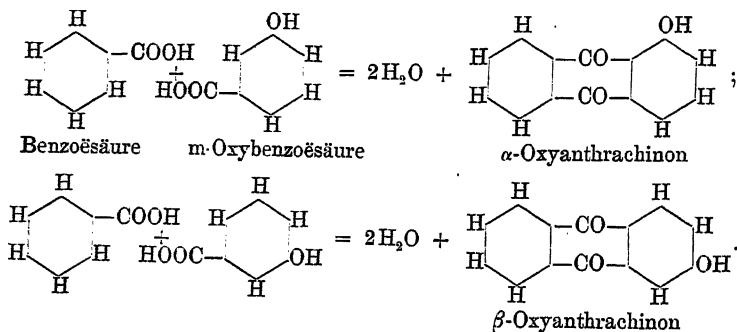
Dieses Beispiel ist eines der einfachsten, da durch die Natur des Ausgangsmaterials die Entstehung von Isomeren ausgeschlossen und die Stellung der Hydroxyle unmittelbar gegeben ist, was meistens nicht zutrifft. So liefert die *m*-Oxybenzoësäure drei Dioxyanthrachinone



Anthraflavon, Benzdioxyanthrachinon und Anthrarufin, von welchen nur die Struktur des letztgenannten als eines (1.4<sub>1</sub>)-Dioxyanthrachinons



völlig bekannt ist, und die Mannichfaltigkeit der Produkte wird noch weiter erhöht durch den Umstand, dass auch verschiedene Säuren miteinander in Reaktion treten können. Verwendet man beispielsweise ein Gemisch von *m*-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure zur Kondensation, so erhält man neben den oben angeführten drei Dioxyanthrachinonen, welche der Vereinigung von je zwei Molekülen *m*-Oxybenzoësäure entstammen, noch durch Umsetzung von je 1 Mol. *m*-Oxybenzoësäure mit 1 Mol. Benzoësäure  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyanthrachinon:



Die Wasserabspaltung wird herbeigeführt durch Erwärmen der betreffenden Säuren mit concentrirter Schwefelsäure auf Temperaturen von 100°—180°. Nur solche Oxybenzoësäuren

und Homologe derselben sind zur Synthese von Oxyanthrachinonen geeignet, bei welchen eine Hydroxylgruppe in Meta-stellung zum Carboxyl steht; andernfalls tritt beim Erwärmen mit Schwefelsäure, bevor die zur Kondensation erforderliche Temperatur erreicht ist, Kohlensäureabspaltung ein, wodurch die für die Bildung der beiden Carbonylgruppen des Anthrachinons nöthigen Carboxyle verloren gehen. Benzoësäure für sich allein liefert nur Spuren von Anthrachinon, und auch ihre Kondensation mit Oxybenzoëssäuren verläuft weniger leicht, als die der Oxybenzoëssäuren unter sich; wie die Benzoësäure verhalten sich ihre Homologen. Bei Oxybenzoëssäuren wächst die Neigung zur Umwandlung in Oxyanthrachinon mit der Anzahl der in geeigneter Stellung befindlichen Hydroxyle. Aus dieser Thatsache lässt sich insofern Nutzen ziehen, als man bei der Kondensation eines Gemisches zweier Säuren die Anzahl der Reaktionsprodukte dadurch beschränken kann, dass man die Temperatur auf einer Höhe hält, bei welcher zwar die leichter reagirende Säure für sich allein und mit der schwerer reagirenden sich kondensirt, nicht aber diese letztere für sich allein. So entstehen aus m-Oxybenzoëssäure und Gallussäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° Hexaoxyanthrachinon und Tetraoxyanthrachinone, jedoch keine Dioxyanthrachinone, deren Bildung aus m-Oxybenzoëssäure erst bei 170° beginnt.

Die Verarbeitung der Reaktionsprodukte beginnt stets damit, dass man die erkaltete schwefelsaure Lösung in Wasser ein-giesst und den Niederschlag gut mit Wasser auswäscht. Durch aufeinanderfolgendes Auskochen mit Alkohol und Benzol gelingt manchmal eine Trennung der verschiedenen Oxyanthrachinone; meistens aber muss noch die Eigenschaft derselben, mit Barytwasser zum Theil lösliche, zum Theil unlösliche Baryumverbindungen zu bilden, benützt werden; in anderen Fällen gründet sich die Scheidung auf die Ueberführung in Acetylderivate durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und fraktionirte Lösung der Acetylverbindungen durch Ausziehen mit Alkohol, Ligroïn oder Benzol. Da die Ausbeuten häufig ganz befriedigend sind, so hat diese Bildungsweise eine ziemlich ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Oxyanthrachinonen gefunden.

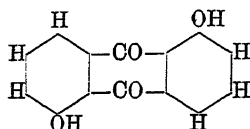
*Liebermann, v. Kostanecki*, B. 18, 2142. Allgemeines über die Kondensation von Oxybenzoesäuren.

*Barth, Senhofer*, A. 170, 100; 101. *Rosenstiehl*, B. 9, 946. *Schunk, Römer*, B. 10, 1226. \*11, 969; \*1176. *Barth*, B. 11, 1570 Anm. Beim Erhitzen von m-Oxybenzoesäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  mit Schwefelsäure auf <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>

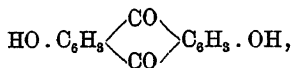
160° entweicht andauernd Schwefeldioxyd; es entstehen drei isomere Dioxyanthracinone und zwar aus 100 g Oxybenzoesäure durchschnittlich

30 g Anthraflavon  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$ , 4–5 g Benzdioxyanthra-

chinon  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$  und 2 g Anthrarufin

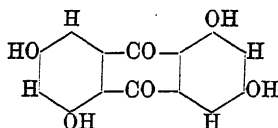


*Baeyer*, B. 10, 1081. Aus o-Oxyphthalsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$  bildet sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure Anthraflavon <sup>(3)</sup> <sup>(1.2)</sup>



wohl in Folge der Entstehung von m-Oxybenzoesäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup> durch Kohlensäureabspaltung.

*Barth, Senhofer*, A. 159, 217; 222. \*164, 109. 20 g s-Dioxybenzoesäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$  liefern 10 g Anthrachryson <sup>(3.5)</sup> <sup>(1)</sup>



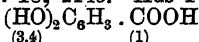
durch einstündiges Erhitzen mit 80 g Schwefelsäure auf 120°–140° und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle.

*Robiquet*, A. 19, 204. *Löwe*, \*J. pr. 107 (1869), 298; \*345. *Schiff*, A. 163, 218. *Wagner*, J. 1860, 277. Gallussäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ , mit <sup>(3.4.5)</sup> <sup>(1)</sup> dem fünffachen Gewichte Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt,

kondensirt sich zu Rufigallol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$ ; Ausbeute:

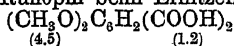
70% der angewandten Gallussäure.

Nölting, Bourcart, B. 18, 2143. Aus Protokatechusäure

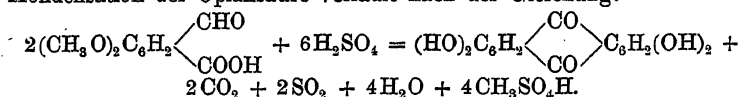


nur 0,5 % der berechneten Menge an Rufiopin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ .

Anderson, A. 98, 51. Liebermann, Chojnacki, A. 162, 323. Liebermann, v. Kostanecki, B. 18, 2143. In complicirter Weise, aber trotzdem leichter, bildet sich Rufiopin beim Erhitzen von Hemipinsäure



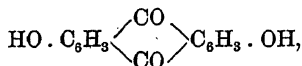
oder Opiansäure  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CHO} \\ \diagdown \text{COOH} \end{smallmatrix}$  mit Schwefelsäure auf 180°. Die Kondensation der Opiansäure verläuft nach der Gleichung:



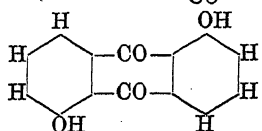
Liebermann, v. Kostanecki, \*B. 19, 329. Durch Kondensation eines Gemisches von m-Oxybenzoesäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  und Benzoesäure

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  erhält man gleichzeitig drei Dioxyanthrachinone und zwei Oxyanthrachinone; das Verfahren zur Trennung dieser Produkte findet sich genau beschrieben. 60 g Oxybenzoesäure liefern 7 g Anthraflavon

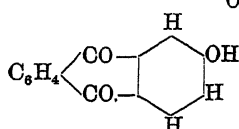
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , 2 g Benzdioxyanthrachinon



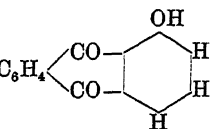
1 g Anthrarufin



3 g β-Oxyanthrachinon

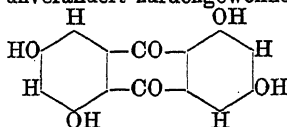


und 1 g α-Oxyanthrachinon

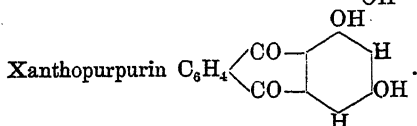


Noah, \*B. 19, 332. Liebermann, Noah, \*A. 240, 266. Aus einem Gemische von s-Dioxybenzoesäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$  und Benzoesäure

nach Abzug von etwa 20 % unverändert zurückgewonnener Dioxybenzoesäure, 40 % Anthrachryson

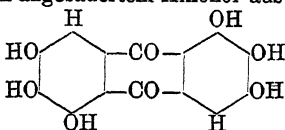


und 6 % — 7 %

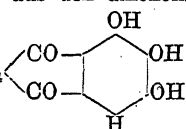


Seuberlich, \*B. 10, 39. Gallussäure (1 Th.)  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.COOH}$  und  $\begin{smallmatrix} (3,4,5) \\ (1) \end{smallmatrix}$

Benzoëssäure (2 Thle.) werden mit Schwefelsäure (20 Thln.) zuerst auf  $70^\circ$ , dann im Laufe von 8 Stunden allmählich bis auf  $125^\circ$  erhitzt, die Lösung in viel Wasser eingegossen, die Fällung wiederholt mit Wasser ausgekocht und hierauf mehrfach mit siedendem, schwach angesäuertem Alkohol aus-

gezogen. Als Rückstand bleibt Rufigallol 

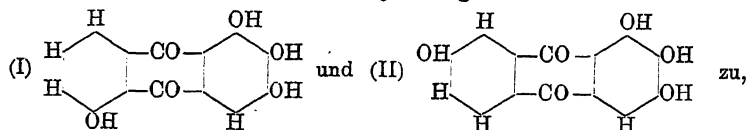
in geringer Menge, während das aus den alkoholischen Lösungen aus-

krystallisierende Anthragallol  $\text{C}_6\text{H}_4$   gegen 40% der theo-

retischen Ausbeute beträgt.

Noak, B. 19, 2387. \*A. 240, 270. Gallussäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (3,4,5) \\ (1) \end{smallmatrix}$  kondensiert sich leicht mit m-Oxybenzoëssäure  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (3) \\ (1) \end{smallmatrix}$ , aber nicht mit Salicylsäure  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (2) \\ (1) \end{smallmatrix}$ , p-Oxybenzoëssäure  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (4) \\ (1) \end{smallmatrix}$  oder  $\beta$ -Resorcyssäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (3,4) \\ (1) \end{smallmatrix}$ .

Gleichmolekulare Mengen von Gallussäure und m-Oxybenzoëssäure erhitzt man mit dem 10fachen Gewichte Schwefelsäure 20 Stunden auf höchstens  $150^\circ$ ; dadurch wird die Bildung von Dioxyanthrachinonen aus der m-Oxybenzoëssäure, welche erst bei  $170^\circ$  beginnt, hintangehalten. Das Gemenge der Oxyanthrachinone zieht man mit Alkohol aus, welcher die Oxyanthragallole aufnimmt, das Rufigallol und harzige Verunreinigungen zurücklässt. Die zur Trockne verdampfte alkoholische Lösung extrahiert man gründlich mit Benzol, wodurch man ( $\alpha$ ) Oxyanthragallol in Lösung erhält; dem Rückstande entzieht man mit verdünntem Alkohol das ( $\beta$ ) Oxyanthragallol. Den beiden isomeren Oxyanthragallolen kommen die Formeln

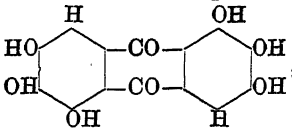


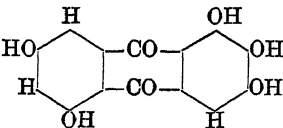
jedoch fehlt vorerst der Nachweis, welchem der beiden durch die Bezeichnung ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) unterschiedenen Körpern die eine und welchem die andere Formel entspricht. Die Gesamtausbeute an Oxyanthrachinonen ist gut, doch entsteht weit mehr an Rufigallol als von jedem der beiden Oxyanthragallole.

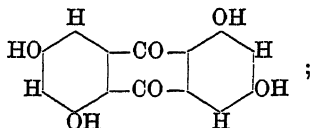
Noak, \*B. 19, 751. \*A. 240, 273. Wenn man gleichmolekulare Mengen von Gallussäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (3,4,5) \\ (1) \end{smallmatrix}$  und s-Dioxybenzoëssäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.COOH}$   $\begin{smallmatrix} (3,5) \\ (1) \end{smallmatrix}$  mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure 10 bis 15 Minuten auf  $160^\circ$ — $170^\circ$  erhitzt, so erhält man 80%—90% der berechneten Menge an Oxyanthrachinonen, abzüglich von etwa 10% zurück-



gewonnener Oxybenzoësäuren. Das Kondensationsprodukt besteht aus

einem Gemisch von Rufigallol , Pentaoxy-

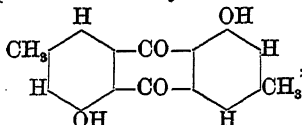
anthrachinon  und Anthrachryson

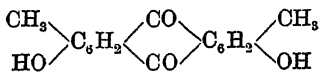


man acetyliert die ganze Masse und kocht hierauf mit Alkohol aus, wobei das Acetylpentaoxyanthrachinon in Lösung geht, während die Acetylverbindungen von Rufigallol und Anthrachryson zurückbleiben; hierauf wird der Rückstand entacetyliert und mit verdünntem Alkohol extrahiert, welcher das Anthrachryson aufnimmt, das Rufigallol zurücklässt. Die Entacetylierung wird einfach durch Auflösen der Acetylverbindungen in kalter concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser bewirkt.

v. Kostanecki, Niementowski, B. 18, 255; 2188. \*A. 240, 276. Die

Kondensation von s-Oxytoluylsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH}^{(3)} \\ \text{COOH}^{(1)} \end{cases}$  geht fast quantitativ vor sich und verläuft qualitativ genau wie die der m-Oxybenzoësäure; es entstehen drei Dioxydimethylantrachinone, aber in anderem Mengenverhältniss als die entsprechenden Dioxyanthrachinone; Haupt-

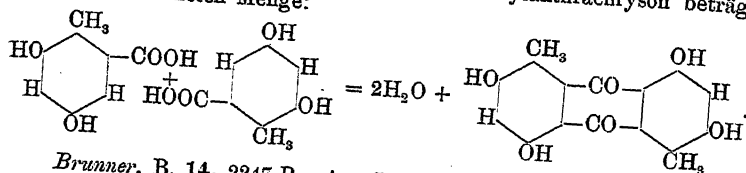
produkt ist Dimethylanthrarufin , Dimethyl-

anthraflavon  tritt in geringerer und Di-

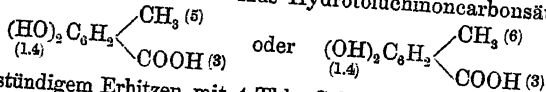
methylbenzdioxyanthrachinon in sehr geringer Menge auf. Das Rohprodukt wird mit Barytwasser gekocht, und das Filtrat vom unlöslichem Dimethylanthrarufinbaryum mit Salzsäure gefällt; beim Auskochen des Niederschlages mit Alkohol geht überwiegend Dimethylbenzdioxyanthrachinon in Lösung; man setzt dem Filtrate einige Tropfen Bleiacetatlösung zu, filtrirt die Fällung ab und dampft das mit etwas Essigsäure angesäuerte Filtrat ein, worauf reines Dimethylbenzdioxyanthrachinon krystallisirt.

Jacobsen, Wierss, B. 16, 1966. Cahn, \*B. 19, 756. Liebermann, Cahn, \*A. 240, 280. Methyl-s-Dioxybenzoësäure (Kresorsellinsäure) wird mit dem zehnfachen Gewichte Schwefelsäure 10—15 Minuten auf dem

Wasserbade erwärmt; die Ausbeute an Dimethylanthrachryson beträgt 50% der berechneten Menge:

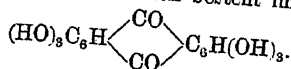


Brunner, B. 14, 2247 R. Aus Hydrotoluchinoncarbonsäure

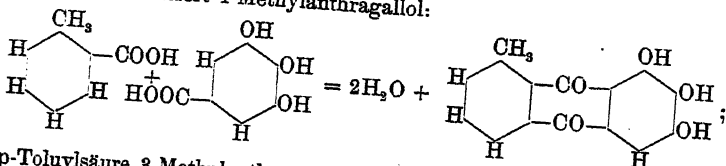


bei 4–5 stündigem Erhitzen mit 4 Thln. Schwefelsäure auf 120°–130° ein Tetraoxydimethylanthrachinon  $(\text{OH})_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ .

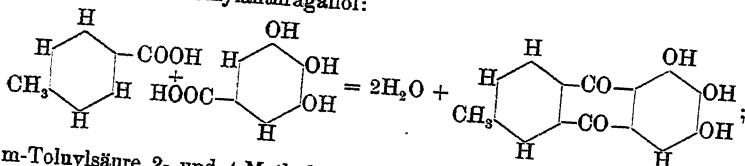
Cahn, B. 19, 2333. Liebermann, Cahn, \*A. 240, 282. Bei der Kondensation von Gallussäure mit je einer der drei Toluylsäuren beträgt die Gesamtausbeute an Oxyanthrachinonen höchstens 30% der berechneten Menge und ein erheblicher Theil besteht immer aus Ruffigallol



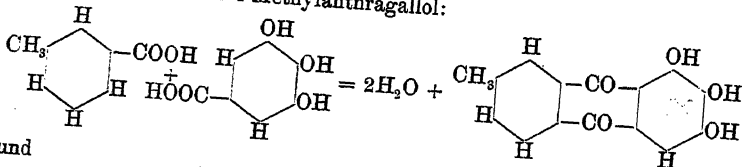
o-Toluylsäure liefert 1-Methylanthrachagallol:



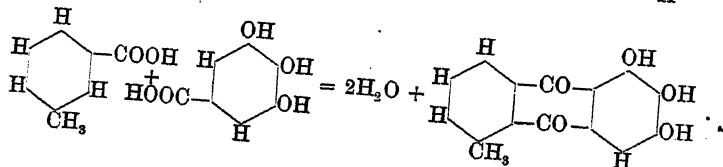
p-Toluylsäure 3-Methylanthrachagallol:



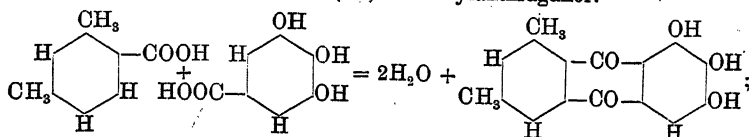
m-Toluylsäure 2- und 4-Methylanthrachagallol:



und

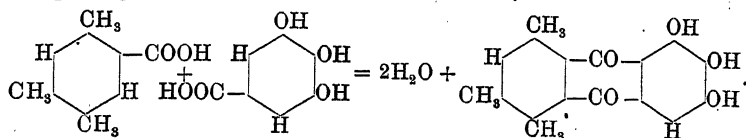


*Birukoff*, \*B. 20, 871. *Liebermann*, *Birukoff*, \*A. 240, 287. Aus m-Xylylsäure und Gallussäure (1.3)-Dimethylanthragallol:

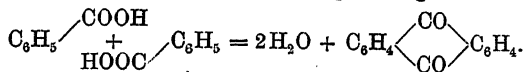


Ausbeute nur 2% der angewandten Xylylsäure.

*Wende*, \*B. 20, 867. *Liebermann*, *Wende*, A. 240, 290. 2 Thle. Gallussäure und 3 Thle. Durylsäure werden mit 30 Thln. Schwefelsäure in Zeit von acht Stunden von 70° auf 115° und hierauf so lange auf 120° erhitzt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, reichlich dunkelbraune Flocken absetzt, ohne dass sich nach einiger Zeit viel unveränderte Durylsäure an der Oberfläche abscheidet. Durch Extraktion mit Alkohol und schliesslich mit Benzol wird das (1.3.4)-Trimethylanthragallol vom Rufgallol getrennt:



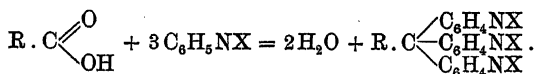
*Behr*, v. *Dorp*, B. 7, 422. Bei der Destillation von Benzoësäure mit Phosphorpentoxyd bildet sich in geringer Menge Anthrachinon:



#### 4. Synthese von Aminen durch Wasserabspaltung aus Säuren mit Aminen.

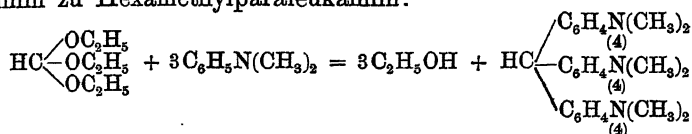
##### a. Synthese von Derivaten des Triamidotriphenylmethans.

Wenn Fettsäuren mit aromatischen Aminen sich in der Weise umsetzen, dass sowohl das Hydroxyl als der Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe mit Wasserstoffatomen aus den Benzolkernen sich verbinden, so müssen unter Abspaltung von je 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Säure und 3 Mol. Amin Abkömmlinge des Triamidotriphenylmethans entstehen:



Eine derartige Kondensation ist erst in einem Falle verwirklicht worden, und auch hierbei diente als Ausgangsmaterial

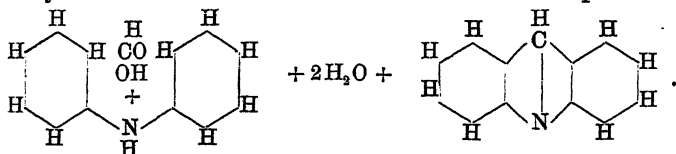
nicht eine Säure, sondern ein einfaches Säurederivat. Orthoameisensäureäthyläther kondensirt sich nämlich mit Dimethylanilin zu Hexamethylparaleukanilin:



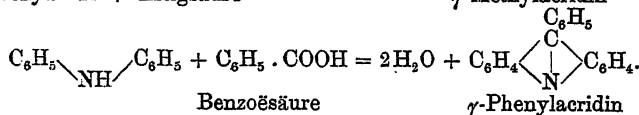
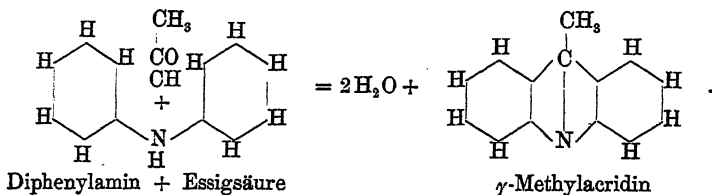
O. Fischer, Körner, \*B. 17, 99. Man erwärmt ein Gemisch von Orthoameisensäureäthyläther  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (1 Thl.) und Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (3–4 Thle.) mit allmählich zugesetztem Chlorzink (2 Thle.) einige Stunden auf dem Wasserbade, treibt hierauf mit Dampf das überschüssige Dimethylanilin ab, löst den Rückstand in Salzsäure und filtrirt die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak ein; Hexamethylparaleukanilin  $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  fällt krystallinisch aus; die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

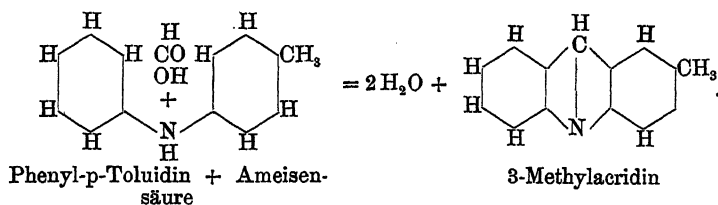
### b. Synthese von Acridinen.

Ameisensäure kondensirt sich mit Diphenylamin in der Weise, dass 2 Wasserstoffatome der beiden Benzolkerne und das Imidwasserstoffatom mit dem Sauerstoffatom und dem Hydroxyl der Carboxylgruppe zu 2 Mol. Wasser sich verbinden und die Reste zu einem Amin, dem Acridin, sich vereinigen, welches zum Anthracen in der gleichen Beziehung steht, wie das Pyridin zum Benzol und das Chinolin zum Naphtalin.

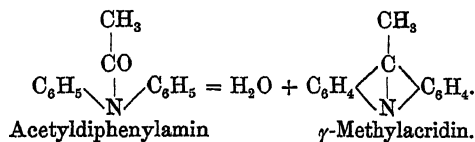


Diese Reaktion ist einer grossen Verallgemeinerung fähig. Sowohl die Homologen der Ameisensäure als die des Diphenylamins sind verwendbar und führen zu Homologen des Acridins:

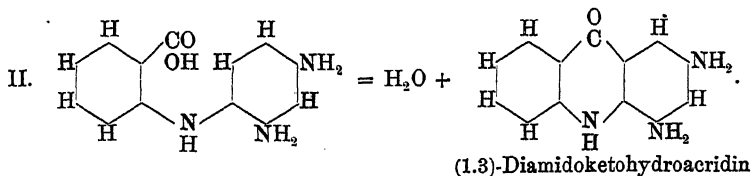
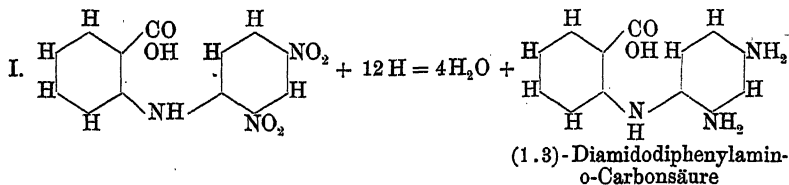
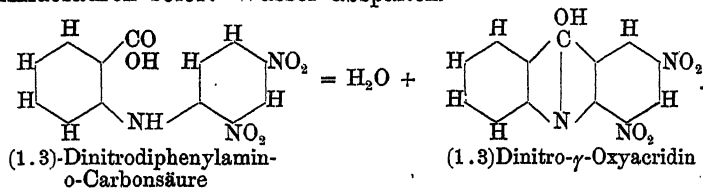




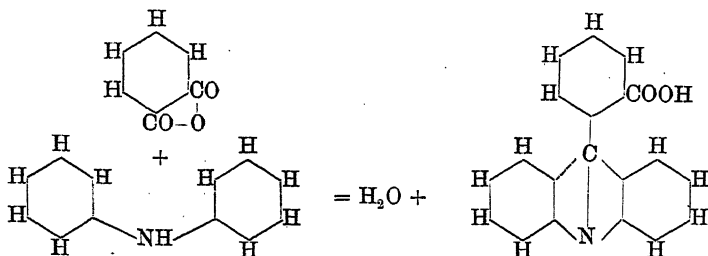
Selbstverständlich ändert sich im Wesen der Umsetzung nichts, wenn man die Säuren durch ihre Anhydride ersetzt oder statt von einem Gemisch aus Säure und Amin von substituirten Säureamiden, wie Acetyldiphenylamin, Benzoyldiphenylamin u. s. w. ausgeht.



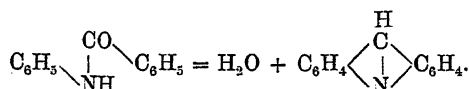
Für nitrierte Diphenylamin-o-Carbonsäure bestehen zweierlei Uebergänge zu Abkömmlingen des Acridins: durch unmittelbare Wasserentziehung erhält man  $\gamma$ -Oxyacridine, durch Reduktion Ketohydroacridine, da die ursprünglich gebildeten Amidosäuren sofort Wasser abspalten.



Auch mehrbasische Säuren sind unter Umständen zur Bildung von Acridinen befähigt; so liefert Phtalsäureanhydrid mit Diphenylamin unter Wasserabspaltung Acridylbenzoesäure:

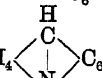


Die erste Synthese von Acridin rührt aus dem Jahre 1881 her, als DÖBNER und WEISS das Benzoanilid (Phenylbenzamid) durch Erhitzen mit Chlorzink kondensirten:



Die Base wurde jedoch nicht als Acridin erkannt, weil man damals dem Acridin aus Theer eine andere Zusammensetzung und Struktur zuschrieb, und erst die bald darauf beginnenden Arbeiten von BERNTHSEN führten zur Aufklärung des Zusammenhanges und zu einer allgemeinen Darstellungsmethode.

Als Kondensationsmittel dient fast ausschliesslich Chlorzink bei Temperaturen zwischen 180°—220°; meistens ist eine ziemlich umständliche Reinigung der Rohprodukte erforderlich und dieser Umstand trägt zum Theil schuld, dass in vielen Fällen die Ausbeuten nur mittelmässig sind. Das Verfahren bildet fast den einzigen brauchbaren Weg für die Gewinnung von Acridinen.

Döbner, Weiss, B. 14, 1841. Benzanilid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> liefert beim Erhitzen mit Chlorzink Acridin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

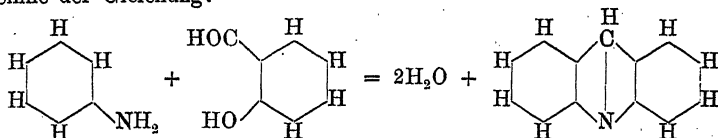
Bernthsen, Bender, B. 16, 767; 1802. Bernthsen, \*A. 224, 3. Aus Ameisensäure HCOOH und Diphenylamin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sowie aus Formyldiphenylamin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCOH durch Erhitzen mit Chlorzink Acridin

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ; in Folge des leichten Zerfalls der Ameisensäure in

Kohlenoxyd und Wasser ist die Ausbeute gering und sie verschlechtert sich noch weiter, wenn man, um Ameisensäure im Entstehungszustande zu haben, Oxalsäure anwendet.

Möhlau, B. 19, 2452. Beim Erhitzen von Salicylaldehyd und Anilin mit Chlorzink entstehen kleine Mengen Acridin; da auch p-Oxybenzaldehyd  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  unter den gleichen Um-

ständen Acridin liefern, ist es unwahrscheinlich, dass die Reaktion im Sinne der Gleichung:



verläuft; vielmehr dürfte die Kondensation im Sinne der Synthese von Bernthsen erfolgen unter Zerfall der Aldehyde in Phenol, bezw. Benzol und Ameisensäure und Bildung geringer Mengen Diphenylamin.

Bernthsen, Bender, B. 16, 1808. O. Fischer, B. 16, 1820. Bernthsen,  $\text{CH}_3$

\*A. 224, 35.  $\gamma$ -Methylacridin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  aus Essigsäure und Diphenylamin oder aus Acetyldiphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCO} \cdot \text{CH}_3$ .

50 g Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , 30 ccm Eisessig und 85 g Chlorzink werden 14 Stunden auf  $220^\circ$  erhitzt. Die Schmelze löst man in  $100^\circ$  warmer, ziemlich concentrirter Schwefelsäure, giesst die Lösung in Wasser und zieht das ausgefallte Harz noch einigemal mit siedendem, angesäuertem Wasser aus; schliesslich fällt man aus den vereinigten sauren Flüssigkeiten das Methylacridin durch überschüssiges Ammoniak; die Ausbeute beträgt 32 g = 56% der Theorie.

Bernthsen, Traube, B. 17, 1508. \*A. 224, 41. Analog aus Isovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$   $\gamma$ -Isobutyl- $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

acridin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ; das umständliche Reinigungsverfahren findet sich genau beschrieben.

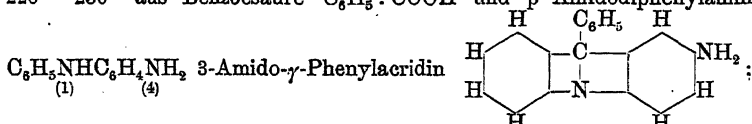
Bernthsen, B. 15, 3073. 16, 767. A. 224, 12; \*13. Bernthsen, Bender,  $\text{C}_6\text{H}_5$

B. 16, 1809.  $\gamma$ -Phenylacridin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  aus Benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  und Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , sowie aus Benzoyldiphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Ein Gemisch aus 50 g Benzoësäure, 70 g Diphenylamin und 150 g Chlorzink wird 10 Stunden lang auf  $260^\circ$  erhitzt, dann die erkaltete Schmelze

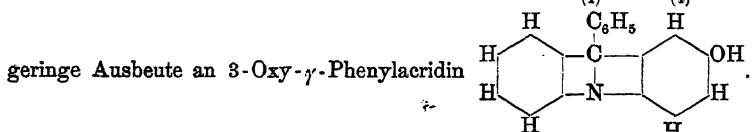
möglichst zerkleinert und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden in überschüssiges concentrirtes Ammoniak eingegossen, wodurch ziemlich reines Phenylacridin ausfällt, während die übrigen Bestandtheile gelöst bleiben; das Rohprodukt wird durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Xylol gereinigt; die Ausbeute beträgt 40 bis 45 g, also 40% der berechneten Menge.

Hess, Bernthsen, \*B. 18, 692. Durch Erhitzen mit Chlorzink auf 220°—230° aus Benzoëssäure  $C_6H_5 \cdot COOH$  und p-Amidodiphenylamin



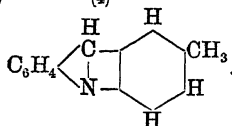
80 g p-Amidodiphenylamin liefern 10—12 g Amidophenylacridin.

S. 695. Aus Benzoëssäure und p-Oxydiphenylamin  $C_6H_5NHC_6H_4OH$  sehr

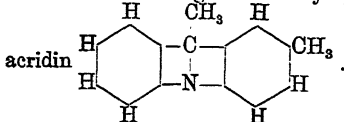


S. 697. p-Nitrobenzoëssäure  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  ist zur Acridinkondensation nicht befähigt, p-Amidobenzoëssäure  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  liefert mit Diphenylamin  $(C_6H_5)_2NH$  und Chlorzink nur Spuren eines Acridins.

Boma, A. 239, 64. B. 20, R 376. Aus Ameisensäure  $HCOOH$  und Phenyl-p-Toluidin  $C_6H_5NHC_6H_4 \cdot CH_3$  3-Methylacridin

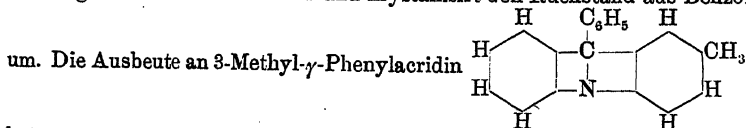


S. 63. Analog aus Phenyl-p-Toluidin und Eisessig  $\gamma$ -3-Dimethyl-



\*S. 60. 10 g Phenyl-p-Toluidin  $C_6H_5NHC_6H_4 \cdot CH_3$  werden mit 14 g

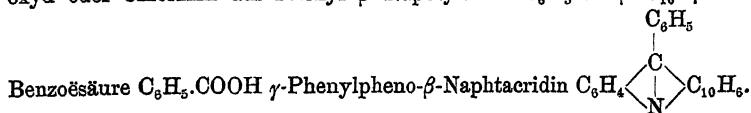
Benzoëssäure  $C_6H_5 \cdot COOH$  und 30 g Chlorzink 15 Stunden lang auf 260° erhitzt. Die Schmelze zieht man mehrfach mit siedendem Alkohol aus, giesst die Auszüge in concentrirtes Ammoniak und verdünnt dann mit Wasser. Aus dem Niederschlag entfernt man das Phenyl-p-Toluidin durch Auslaugen mit kaltem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Benzol



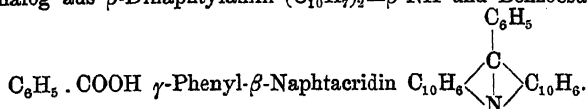
beträgt 5,5 g.



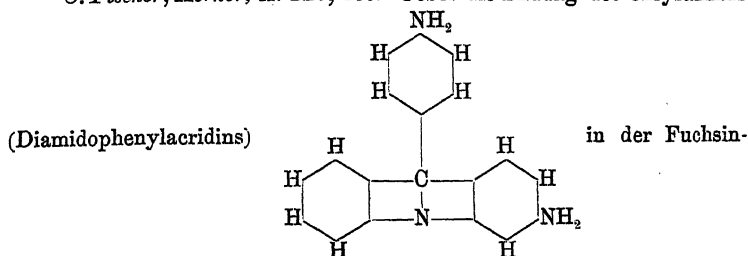
*Claus, Richter, B. 17, 1595. Ris, B. 17, 2030.* Mit Phosphorpent-oxyd oder Chlorzink aus Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin  $C_6H_5NH-\beta-C_{10}H_7$  und



Analog aus  $\beta$ -Dinaphthylamin  $(C_{10}H_7)_2=\beta-NH$  und Benzoësäure

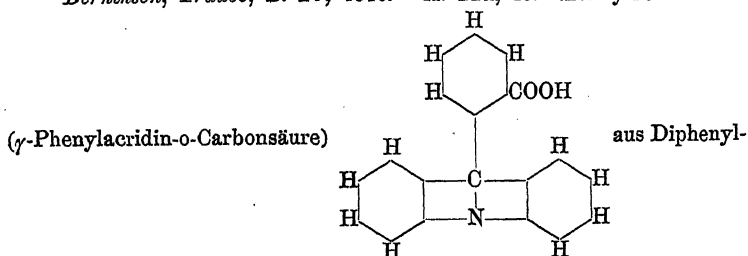


*O. Fischer, Körner, A. 226, 186.* Ueber die Bildung des Chrysanilins



schmelze.

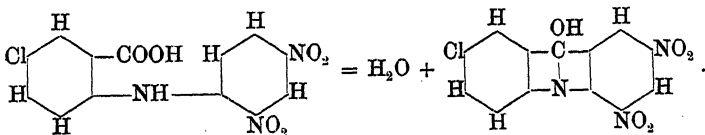
*Bernthsen, Traube, B. 17, 1510. \*A. 224, 45.* Acridylbenzoësäure



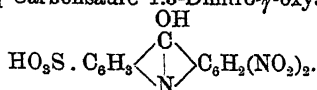
amin  $(C_6H_5)_2NH$  und Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \begin{array}{c} (1) \\ (2) \end{array}$

*Jourdan, B. 18, 1445.* Allgemeines über die Umwandlung nitrirter Diphenylamin-o-Carbonsäuren in Abkömmlinge des Acridins.

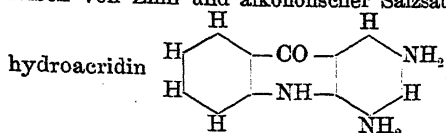
S. 1446. 3-Chlor-1.3-Dinitrodiphenylamin-5,1-Carbonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in  $\gamma$ -Oxy-3,1-Chlor-1.3-Dinitroacridin:



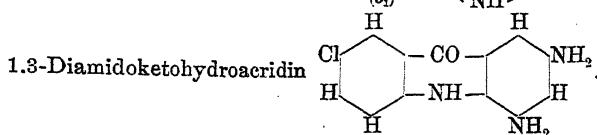
Analog, jedoch unter gleichzeitiger Sulfonirung, entsteht aus 1.3-Dinitrodiphenylamin-5<sub>1</sub>-Carbonsäure 1.3-Dinitro- $\gamma$ -oxyacridinsulfonsäure



\*S. 1450. Durch Eintragen von 1.3-Dinitrodiphenylamin-5<sub>1</sub>-Carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und alkoholischer Salzsäure erhält man 1.3-Diamidoketo-



S. 1452. Bei gleicher Behandlung bildet sich aus 3<sub>1</sub>-Chlor-1.3-Dinitrodiphenylamin-5<sub>1</sub>-Carbonsäure  $\text{ClC}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  3<sub>1</sub>-Chlor-



*Bizzari*, B. 23, R 562, erhält durch Erhitzen von Carbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

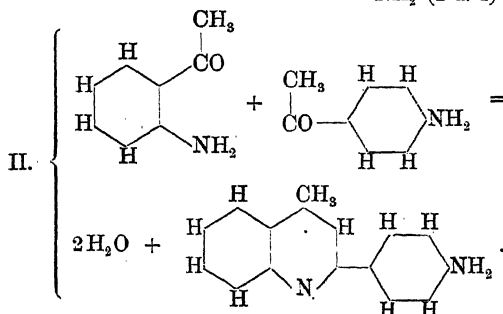
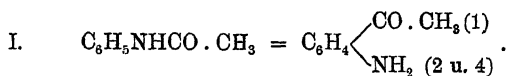
und Benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  oder von Benzoylcarbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \text{NCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  mit Chlorzink eine Base  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}$ , für welche er den Namen Phenylcarbazol-

eridin und die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array}$  giebt.

### c. Synthese von Flavanilin.

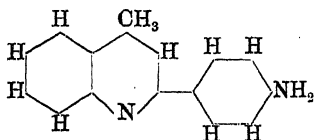
Durch Erhitzen von Anilin und Essigsäure oder besser von fertigem Acetanilid mit Chlorzink auf 250°—270° entsteht in geringer Menge Flavanilin =  $\gamma$ -Methyl-p-Amido- $\alpha$ -Phenylchinolin. Es handelt sich hier um eine Umsetzung, welche keineswegs glatt verläuft und welche auch keiner weiteren Ausdehnung fähig zu sein scheint. Zwei synthetische Prozesse folgen aufeinander; zuerst lagert sich Phenylacetamid (Acetanilid) um in o- und p-Amidophenylmethylketon (o- und

p-Amidoacetophenon) und dann vereinigen sich diese unter Wasserabspaltung zu einem Chinolinkern:



O. Fischer, Rudolph, B. 15, 1500. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, B. 15, 2644 P. Ueber die Kondensation von Acetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO} \cdot \text{CH}_3$  mit Chlorzink.

Besthorn, O. Fischer, B. 16, 73. O. Fischer, B. 19, 1038. Ableitung der Struktur und Erklärung der Bildungsweise des Flavanilins

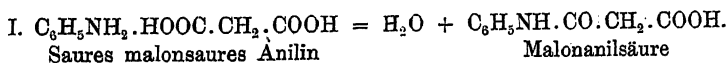


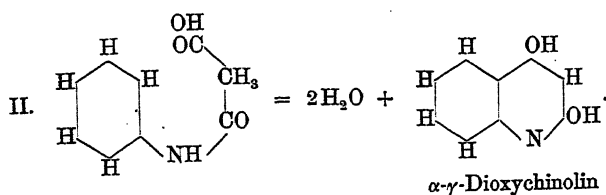
Nölting, Weingärtner, B. 18, 1341. Salzsäures Acetanilid  
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO} \cdot \text{CH}_3)_2\text{HCl}$ ,

6 Stunden im Rohr auf  $280^\circ$  erhitzt, liefert in geringer Menge Flavanilin  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ; bei 10stündigem Erhitzen auf  $280^\circ$ — $300^\circ$  dagegen entstehen, gleichfalls in geringer Ausbeute Dimethyl- und Trimethylchinolin, wahrscheinlich Methylchinaldin  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  und Dimethylchinaldin  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ .  
 $(a)$

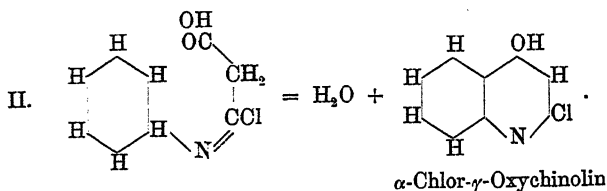
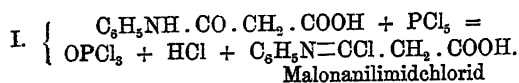
#### d. Synthese von Chlorchinolinen.

Theoretisch lässt sich erwarten, dass man von sauren malonsauren Salzen des Anilins und seiner Homologen ausgehend zu Chinolinen gelangt, wie die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen:



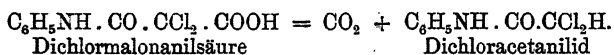


So einfach lässt sich die Reaktion jedoch nicht verwirklichen; denn das einzige geeignete Mittel, um die Wasserabspaltung herbeizuführen, ist Phosphorpentachlorid, welches zur Bildung von gechlorten Chinolinen Veranlassung giebt. Schon vor der Ringschliessung wird Chlor eingelagert, da die Malonanilsäuren in Imidechloride übergehen, die sich zu  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -Oxychinolinen condensiren:

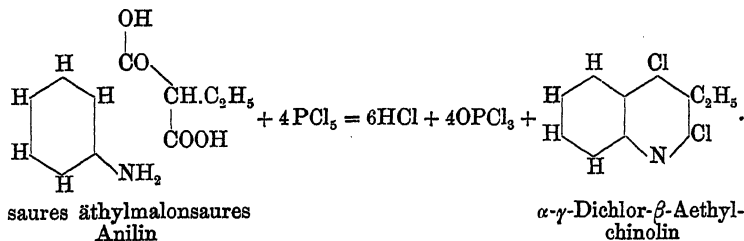


Weiterhin wird das  $\gamma$ -Hydroxyl gegen Chlor ausgetauscht, ein Vorgang, der in Gegenwart von Phosphorpentachlorid ganz normal ist.

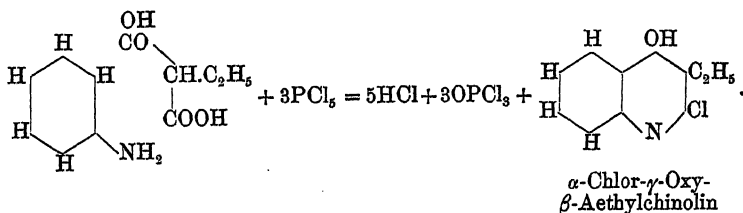
Auffälliger Weise entstehen aber in überwiegender Menge nicht  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlorchinoline, sondern  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Trichlorchinoline; es ist dies darauf zurückzuführen, dass schon vor der Schliessung des Chinolinringes in der Methylgruppe der Malonanilsäure ein Wasserstoffatom durch Chlor substituiert wird. Der Beweis hierfür ist auf doppelte Weise erbracht. Einmal treten immer als Nebenprodukte Derivate der Dichloressigsäure in reichlichen Mengen auf, deren Entstehung sich nur durch Substitution beider Methylenwasserstoffatome und nachherige Kohlensäureabspaltung erklärt:



Ferner erhält man alkylirte Dichlorchinoline, wenn man als Ausgangsmaterial monoalkylirte Malonsäuren verwendet; jetzt ist durch das Alkyl dem Chloratom der Platz in der  $\beta$ -Stellung des Chinolinringes versperrt, und folglich bildet sich ein  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlor- $\beta$ -Alkylchinolin, wie aus der beistehenden summarischen Gleichung erhellt:



Bei gemässiger Einwirkung des Phosphorpentachlorides, wobei auch die Ausbeute eine bessere ist, unterbleibt übrigens der Austausch des  $\gamma$ -Hydroxyls gegen Chlor und man erhält als Hauptprodukt  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -Alkylchinoline:



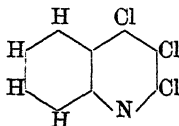
Hiernach lässt sich der Gang der Kondensation gleichmolekularer Mengen von aromatischen primären Aminen und Malonsäuren mittels Phosphorpentachlorid dahin zusammenfassen: die Kohlenstoffatome der Malonsäure dienen zum Aufbau des Pyridinringes im Chinolin und zwar wird das Kohlenstoffatom der Methylengruppe zum  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Chinolinkernes; als Hauptprodukte entstehen aus der Malonsäure  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Trichlorchinoline, aus den Alkylmalonsäuren  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -Alkylchinoline.

Behufs Ausführung der Synthese geht man zweckmässig nicht von den Malonanilsäuren, sondern von den sauren malonanilsauren Salzen der betreffenden Amine aus, welche man

durch Zusammenreiben gleichmolekularer Mengen Säure und Base unter alkoholfreiem Aether erhält. Das Salz wird in einem Kolben mit trockenem Benzol überschichtet, und die berechnete Menge Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen; nach mehrstündigem Stehen erwärmt man bis zur Beendigung der Reaktion, was am Aufhören der Salzsäureentwicklung erkennbar ist, auf dem Wasserbade, destillirt hierauf das Benzol ab und reinigt den Rückstand in einer dem speziellen Falle angepassten Weise. Die Ausbeuten bei diesem, von RÜGHEIMER (1884) aufgefundenen Verfahren sind durchweg gering, die Nebenprodukte zahlreich, mithin sein Werth als Darstellungsmethode nicht entsprechend seinem theoretischen Interesse.

*Rügheimer*, B. 17, 736. 18, 2975. *Rügheimer, Schramm*, B. 20, 1236. Allgemeines über die Synthese gechlorter Chinoline aus sauren malonsauren Anilinen und aus Malonanilsäuren.

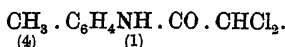
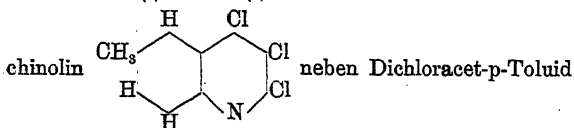
*Rügheimer*, B. 17, 737. 18, 2977.  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Trichlorchinolin



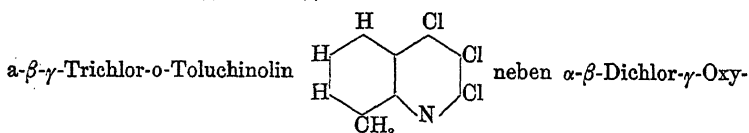
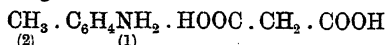
aus saurem malonsaurem Anilin  $C_6H_5NH_2 \cdot HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$  oder aus Malonanilsäure  $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

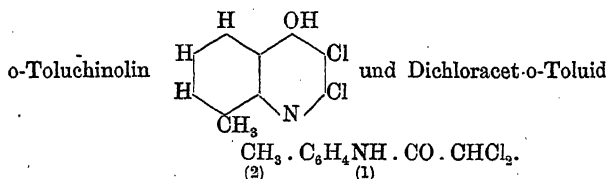
*Rügheimer, Hoffmann*, B. 17, 740. 18, 2977. Aus Malon-p-Toluidsäure  $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$  oder aus saurem malonsaurem

p-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2 \cdot HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$   $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Trichlor-p-Tolu-

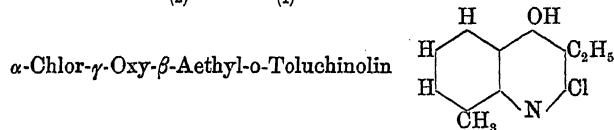
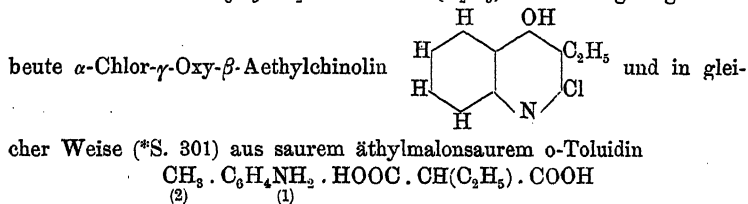


S. 2983. Analog aus saurem malonsaurem o-Toluidin

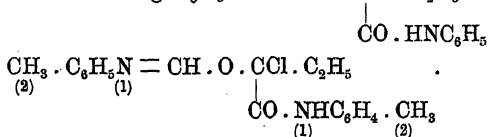




*Rügheimer, Schramm, B. 20, 1236. \*21, 800.* Aus saurem äthylmalonsaurem Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$  in geringer Aus-



Die reichlich auftretenden, harzigen oder öligen, in Sodalösung unlöslichen Nebenprodukte sind Additionsprodukte von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid bzw.  $\alpha$ -Chloroxybutyr-o-Toluid mit Phenylcarbylamin bzw. o-Tolylcarbylamin von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bzw.



Ganz analog nämlich, wie bei der Kondensation von saurem malonsaurem Anilin durch Phosphorpentachlorid Dichloracetanilid als Nebenprodukt entsteht, so bildet sich aus saurem äthylmalonsaurem Anilin  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Durch die Einwirkung von Alkalien fallen diese Anilide grossentheils einer Zersetzung anheim, wobei sie zunächst in Chloroxyverbindungen, dann in Carbylamine übergehen:

- I.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .
- II.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ .

Diese beiden Produkte der Zersetzung des ersten und des zweiten Grades addiren sich dann und scheiden sich aus der Lösung des Chloroxychinolins in Sodalösung ab, weil sie in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sind.

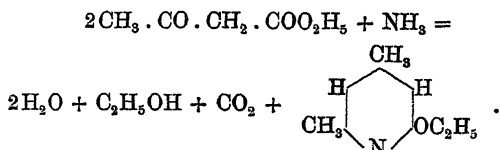
*Schwanert, A. 112, 59. Rügheimer, B. 19, 1170.* Ueber die Bildung von Isochinolinabkömmlingen durch Behandlung von Hippursäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Phosphorpentachlorid.

### 5. Synthese von Abkömmlingen des Pyridins und Chinolins durch Kondensation von $\beta$ -Ketonsäureestern mit Ammoniak und mit Aminen.

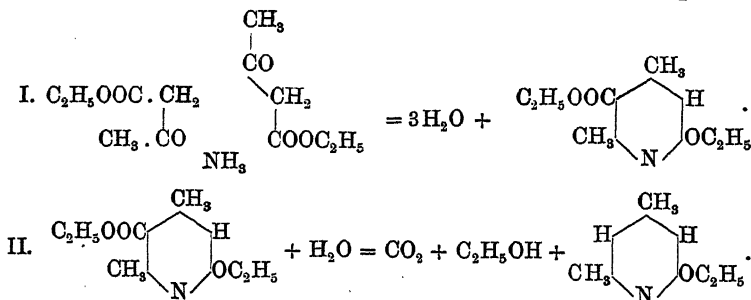
Durch Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol aus  $\beta$ -Ketonsäureestern mit Ammoniak erhält man Derivate des Pyridins, mit primären aromatischen Aminen auf zwei verschiedenen Wegen Derivate des Chinolins.

#### 1. Synthese von Pyridinderivaten.

Beim Erhitzen von Acetessigester mit Chlorzinkammoniak auf  $100^\circ$  entsteht  $\alpha$ -Aethoxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin (Aethoxylutidin):

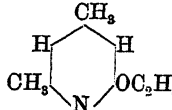


Wahrscheinlich bildet sich ursprünglich  $\alpha$ -Aethoxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin- $\beta$ -Carbonsäureester, welcher unter den Versuchsbedingungen nachträglich Kohlensäure und Alkohol abspaltet:



Die Reaktion steht bis jetzt vereinzelt da.

Canzoneri, *Spica*, B. 20, R 219.  $\alpha$ -Aethoxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridin

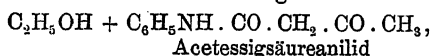
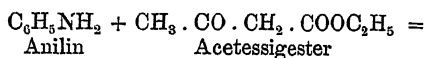
 aus Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Chlorzinkammoniak bei  $100^\circ$ .

Canzoneri, *Spica*, B. 18, R 107; 478. Vorläufige Mittheilungen über die Umsetzung zwischen Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Formamid  $\text{HCONH}_2$  in Gegenwart von Chlorzink.

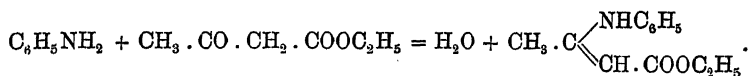


## 2. Synthese von Chinolinderivaten.

Durch die Untersuchungen von CONRAD und LIMPACH ist festgestellt, dass Acetessigester sich je nach Umständen in zweierlei Art mit primären aromatischen Aminen umsetzt; bei Temperaturen oberhalb  $110^{\circ}$  entstehen Acetessigsäureanilide:



bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$   $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester:

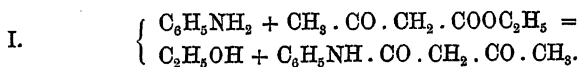


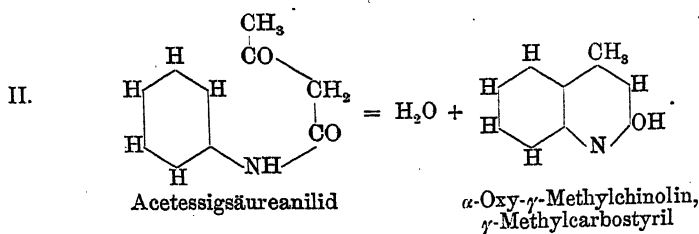
Beide Körperklassen, die Anilide wie die Amidocrotonsäureester, gehen durch weitere Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol in Chinolinderivate über und zwar liefern die Anilide  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methylchinoline (KNORR, 1883), die Amidocrotonsäureester  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Methylchinoline (CONRAD, LIMPACH, 1887).

a. Synthese von  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methylchinolinen, Reaktion von KNORR.

Ein gleichmolekulares Gemisch aus Acetessigester und primärem, aromatischem Amin wird mehrere Stunden im Autoklaven auf  $120^{\circ}$ – $150^{\circ}$  erwärmt, die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und in diesem Zustande, oder nach vorhergehender Reinigung des Acetessigsäureanilides durch Krystallisation aus Benzol oder Ligroin, in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst; nach längerem Stehen bei Zimmerwärme oder kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wird das Gemenge in Wasser eingetragen und unter Kühlung genau oder nahezu mit Natronlauge neutralisirt, wodurch das betreffende Oxychinolin schon fast rein ausfällt und durch Verwandlung in ein geeignetes Salz leicht völlig gereinigt werden kann.

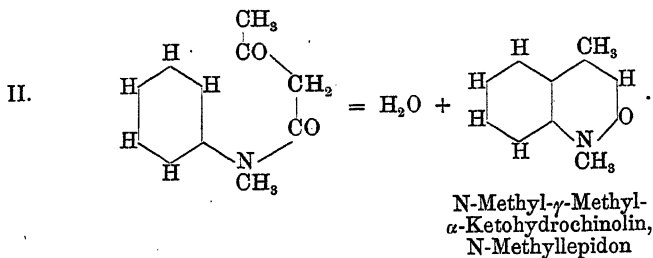
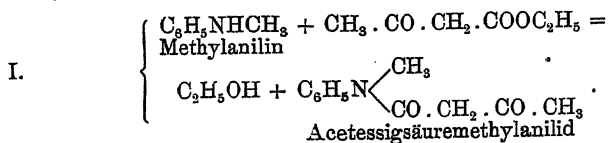
Die beiden, auch experimentell getrennten Phasen des Prozesses mögen durch ein Beispiel veranschaulicht werden:





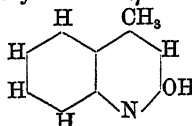
Homologe des Anilins und monoalkylierte Acetessigester reagieren wie die Grundsubstanzen.

Auch sekundäre Amine sind im Stande, mit Acetessigester einen Chinolinring zu schliessen; es entstehen in diesem Falle Derivate des  $\gamma$ -Methylketohydrochinolins, sogenannte Lepidone, z. B.:

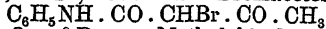


Das Verfahren beansprucht ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial und liefert häufig sehr gute Ausbeuten, ist also eine werthvolle Darstellungsmethode für  $\alpha$ -Oxychinoline (Carbostyryle).

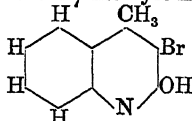
Knorr, B. 16, 2594. 17, 541. \*A. 236, 75. B. 19, R 827. Darstellung von Acetessigsäureanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  aus Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  und Acetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und Kondensation des Anilides zu  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methylchinolin ( $\gamma$ -Methylcarbostyryl,  $\alpha$ -Oxylepidin)



*Knorr, Antrick, B. 17, 2874. Aus Bromacetessigsäureanilid*

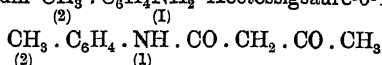


mit Schwefelsäure  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Brom- $\gamma$ -Methylchinolin

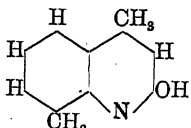


*Knorr, B. 17, 542. A. 245, 368. B. 21, R 629. Aus Acetessig-*

*ester und o-Toluidin*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  Acetessigsäure-o-Toluid

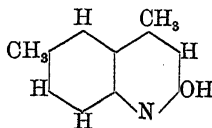


und daraus  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methyl-o-Toluchinolin

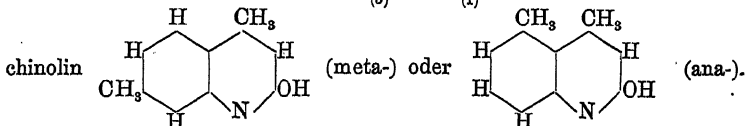


B. 17, 542. \*A. 245, 365. Analog aus p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

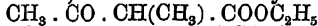
$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methyl-p-Toluchinolin



A. 245, 370. Aus m-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$   $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methyl-m-Tolu-

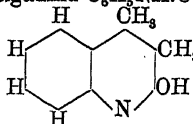


\*A. 245, 358. B. 21, R 628. Aus Methylacetessigester



und Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  Methylacetessiganilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

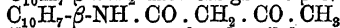
und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin



quantitativ.

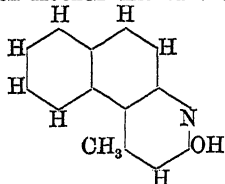
*Knorr, B. 17, 543. Aus Acetessigester*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

und  $\beta$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  Acetessigsäure- $\beta$ -Naphthalid

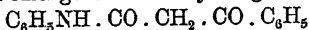


und hieraus durch Kochen mit rauchender Salzsäure  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methyl-

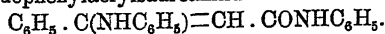
$\beta$ -Naphtochinolin



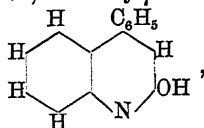
*Knorr*, A. 245, 372—376. B. 21, R 629. Anilin  $C_6H_5NH_2$  und Benzoylessigsäuremethylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$  liefern beim Erhitzen auf  $150^\circ$  ein Gemenge von Benzoylessigsäureanilid



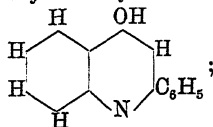
und  $\beta$ -Phenylamidophenylacrylsäureanilid



Benzoylessigsäureanilid verwandelt sich durch Kondensation mit Schwefelsäure nicht, wie zu erwarten, in  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Phenylchinolin



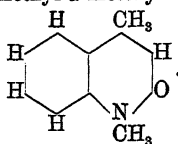
sondern in das isomere  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylchinolin



der Grund dieser Unregelmässigkeit ist unbekannt.

*Knorr*, *Antrick*, B. 17, 2876. *Knorr*, \*A. 236, 106. B. 19, R 827. Aus Methylanilin  $C_6H_5NHCH_3$  und Acetessigester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

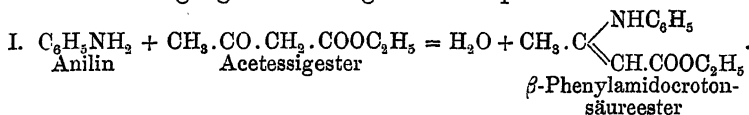
Acetessigsäuremethylanilid  $C_6H_5N \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  und daraus mit Schwefelsäure N-Methyl- $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Ketohydrochinolin (N-Methyllepidon)



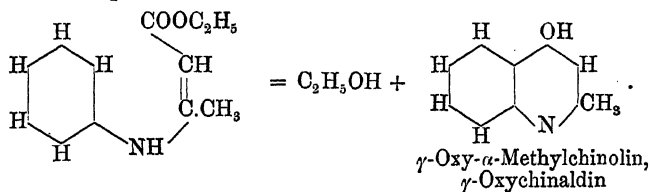
b. Synthese von  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Alkylchinolinen, Reaktion von CONRAD und LITPAOCH.

Gleichmolekulare Mischungen von Acetessigester und primären aromatischen Aminen scheiden bei längerem Stehen in Zimmerwärme oder rascher beim Erhitzen auf dem Wasserbade Wasser ab und verwandeln sich in  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester. Diese Ester, in völlig trockenem Zustande rasch auf  $240^\circ$ — $250^\circ$  erhitzt, liefern ein aus Aethylalkohol, Aceton und dem symmetrischen Harnstoff des betreffenden Amines bestehendes Destillat und einen Rückstand, dem man durch Auskochen mit Wasser das Chinolinderivat entzieht, welches beim Erkalten der wässerigen Auszüge sich krystallisirt abscheidet.

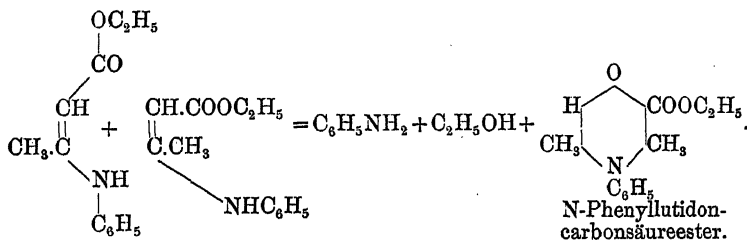
Das in Wasser unlösliche Harz enthält von einer gleichzeitig verlaufenden Nebenreaktion herrührende Phenyllutidoncarbonsäureester, die durch Kochen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure in Form der freien Phenyllutidoncarbonsäuren gewonnen werden können. Zur Veranschaulichung der stattfindenden Vorgänge diene folgendes Beispiel:



II. a. Hauptreaktion:



b. Nebenreaktion:

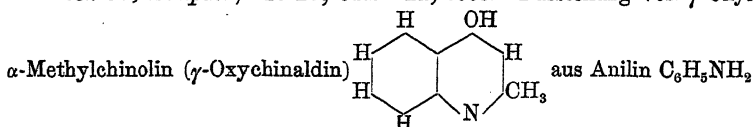


Die Schliessung des Chinolinringes ist eine ganz allgemeine Reaktion für alle Phenylamidocrotonsäureester, welche ein Wasserstoffatom in Orthostellung zur Amidogruppe besitzen; nebenher geht stets die Bildung von Phenyllutidoncarbonsäureestern unter Abspaltung von Amin und Alkohol. Bei solchen Phenylamidocrotonsäureestern, welchen ein Wasserstoffatom in Orthostellung zur Amidogruppe fehlt, ist die Bildung von Oxychinolinderivaten ausgeschlossen und nur die zweite Form der Kondensation möglich.

In Folge der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmateriales und der Einfachheit der Ausführung ist diese Bildungsweise von  $\gamma$ -Oxychinaldinen eine werthvolle Darstellungsmethode, obgleich die Ausbeuten meist nur mittelmässig sind.

Conrad, Limpach, B. 21, 1656. Allgemeines über die Bildung von  $\gamma$ -Oxychinaldinen.

Conrad, Limpach, \*B. 20, 944. \*21, 1968. Darstellung von  $\gamma$ -Oxy-



und Acetessigsäureäthylester  $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$  (Ausbeute 26% der Theorie) oder Methyl ester  $CH_3.CO.CH_2.COOCH_3$  (Ausbeute 40% der Theorie).

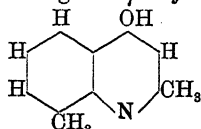
Conrad, Limpach, \*B. 21, 523. Aus Acetessigester



und o-Toluidin  $CH_3.C_6H_4NH_2$  bei Zimmerwärme o-Tolylamidocrotonsäure-

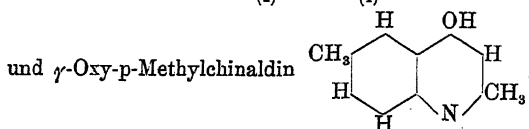
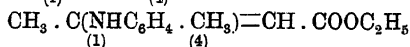
ester  $CH_3.C(NH.C_6H_4.CH_3)=CH.COOC_2H_5$  und daraus bei 240° bis

250° 27% der berechneten Menge an  $\gamma$ -Oxy-o-Methylchinaldin



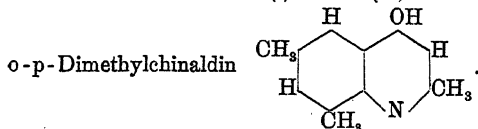
S. 525. Analog aus p-Toluidin  $CH_3.C_6H_4NH_2$  mit Acetessigsäure-

methylester und Aethylester p-Tolylamidocrotonsäuremethylester bzw. Aethylester  $CH_3.C(NHC_6H_4.CH_3)=CH.COOC_2H_5$  bzw.



S. 526. Ganz entsprechend aus a-m-Xylidin  $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$  a-m-Xylyl-

crotonsäureester  $CH_3.C[NHC_6H_3(CH_3)_2]=CH.COOC_2H_5$  und  $\gamma$ -Oxy-



\*S. 528. Aus Pseudocumidin  $(CH_3)_3C_6H_2NH_2$  mit Acetessigsäure-

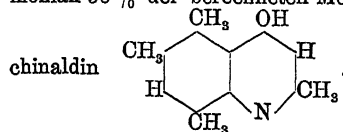
methylester  $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$  bei Zimmerwärme Pseudocumyl-

amidocrotonsäuremethylester  $CH_3.C[NHC_6H_2(CH_3)_3]=CH.COOC_2H_5$ ; der-

selbe liefert durch rasches, kurzes Erhitzen auf 250°, Auskochen des

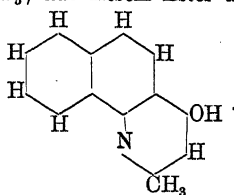
Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, Umkrystallisieren des sehr schwer-

löslichen salzsauren Salzes und Fällen seiner wässrigen Lösung mit Ammoniak 50 % der berechneten Menge an reinem  $\gamma$ -Oxy-o-p-ana-Trimethyl-

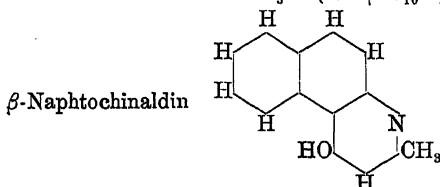


S. 531.  $\alpha$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\alpha-NH_2$  und Acetessigester vereinigen sich erst bei längerem Erwärmen auf  $100^\circ$  zu  $\alpha$ -Naphthylamidocrotonsäureester  $CH_3 \cdot C(NH-\alpha-C_{10}H_7)=CH \cdot COOC_2H_5$ ; aus diesem Ester durch Er-

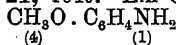
hitzen auf  $250^\circ$   $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Naphtochinaldin



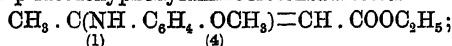
S. 532. In gleicher Weise aus  $\beta$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\beta-NH_2$   $\beta$ -Naphthylamidocrotonsäureester  $CH_3 \cdot C(NH-\beta-C_{10}H_7)=CH \cdot COOC_2H_5$  und  $\gamma$ -Oxy-



Conrad, Limpach, \*B. 21, 1649. Ein Gemisch von p-Anisidin

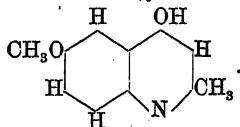


und Acetessigester verwandelt sich binnen 1–2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in p-Methoxyphenylamidocrotonsäureester

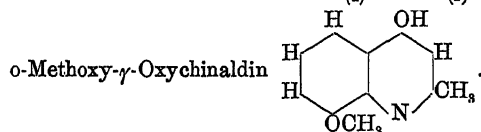


dieser Ester liefert durch rasches Erhitzen auf  $260^\circ$ , Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak 37 % der theoretischen

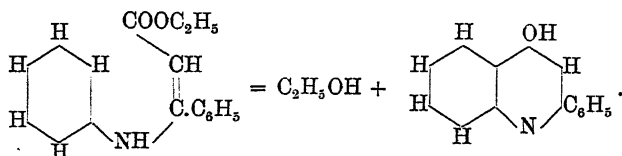
Ausbeute an p-Methoxy- $\gamma$ -Oxychinaldin



S. 1654. Ebenso aus o-Anisidin  $CH_3O \cdot C_6H_4NH_2$  o-Methoxyphenylamidocrotonsäureester  $CH_3 \cdot C(NHC_6H_4 \cdot OCH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$  und



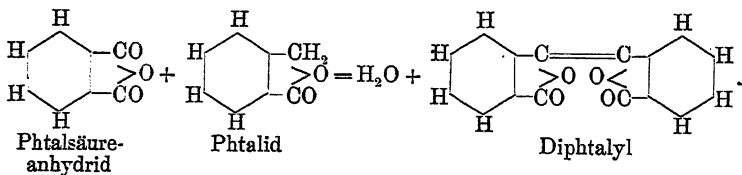
Conrad, Lämpach, B. 21, 521. Aus Anilin  $C_6H_5NH_2$  und Benzoylessigester  $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$  durch mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade Phenylamidophenylacrylsäureester  $C_6H_5.C(NHC_6H_5)=CH.COOC_2H_5$  und daraus bei  $250^\circ$   $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylechinolin



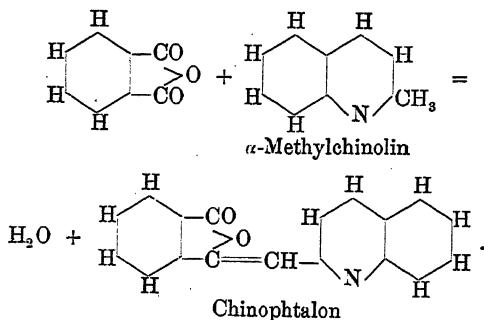
## V. Synthesen durch Wasserabspaltung aus Säureanhydriden.

Gewöhnlich lassen sich bei der Kondensation von Säuren diese durch ihre Anhydride ersetzen, ohne dass dadurch im Wesen der Reaktion etwas geändert wird. Alle derartigen Fälle sind bei den Synthesen durch Wasserabspaltung aus Säuren eingereiht, und im vorliegenden Kapitel kommen nur solche Kondensationen zur Sprache, welche den Anhydriden einiger zweibasischen Säuren, deren Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen liegen, vor allen dem Phtalsäureanhydrid, eigenthümlich sind.

### 1. Synthese von Diphtalylen:

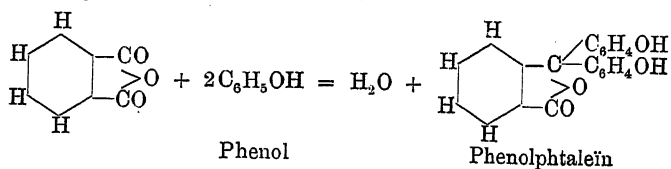


### 2. Synthese von Pyrophtalonen und Chinophtalonen:

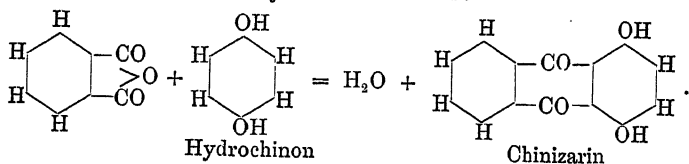




## 3. Synthese von Phtaleinen:

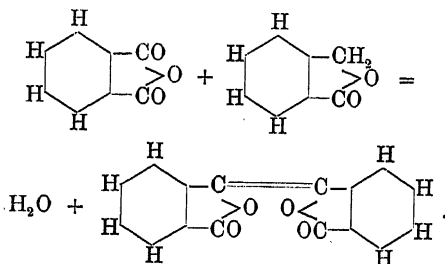


## 4. Synthese von Oxyanthrachinonen:



## 1. Synthese von Diphtalylen.

Gleichmolekulare Mengen Phtalsäureanhydrid und Phtalid kondensieren sich zu Diphtalyl in der Weise, dass je ein Carbonylsauerstoffatom aus dem Anhydrid mit den beiden Methylenwasserstoffatomen des Phtalides als Wasser austritt:



Die Reaktion erfolgt schon beim Erhitzen ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wird aber durch ein solches — am besten frisch geschmolzenes Natriumacetat — sehr befördert.

Wie Phtalsäureanhydrid und Phtalid verhalten sich auch einige Substitutionsprodukte dieser Körper. Das Verfahren liefert befriedigende Ausbeuten und eignet sich als Darstellungsmethode.

Gräbe, Guye, B. 18, 2851. \*A. 233, 241—243. B. 19, R 695. Allgemeines über die Synthese von Diphtalylen.

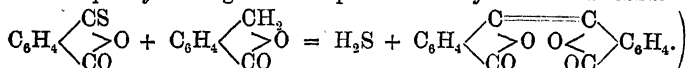
\*A. 233, 241. Man erhitzt ein Gemisch von 10 Thln. Phtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ , 17—20 Thle. Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$  und 5 Thln.

geschmolzenem Natriumacetat 10 Stunden auf 260°–265° und kocht hierauf die harte Masse zuerst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol aus; der

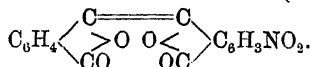
krystallinische Rückstand besteht aus Diphtalyl  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \quad \text{C} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$ ;

die Ausbeute beträgt 55% der berechneten Menge.

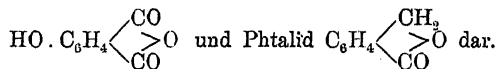
(S. 242. Sehr leicht erfolgt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Diphtalylbildung aus Thiophtalsäureanhydrid und Phthalid:



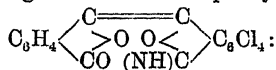
\*S. 243. Durch 7–8 stündiges Erhitzen eines Gemisches aus 3 Thln. Phthalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ , 2 Thln. Nitrophthalid  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$  und 2 Thln. Natriumacetat auf 230° erhält man (1 Thl.) Nitrodiphtalyl



S. 244. Genau wie das Diphtalyl stellt man das Oxydiphtalyl  $\text{HO.C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  aus  $\beta$ -Oxyphthalsäureanhydrid



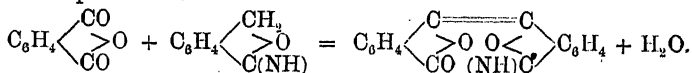
S. 245. Darstellung von Tetrachlordiphtalyl



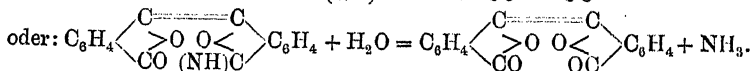
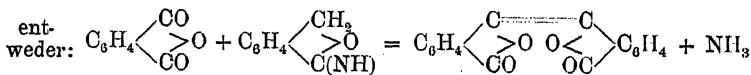
Man erhält eine Mischung von 2 Thln. Tetrachlorphthalid  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$  und 1 Thl. Phthalsäureanhydrid 4 Stunden im schwachen Sieden, zieht die Schmelze heiss mit Eisessig aus, löst den Rückstand in siedendem Phenol und fällt aus dieser Lösung des Tetrachlordiphtalyl durch heissen verdünnten Alkohol.

S. 246. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Phthalimidin mit Natriumacetat entsteht als Hauptprodukt Diphtalimid, als Nebenprodukt Diphtalyl; ob dieses direkt unter Ammoniakabspaltung sich bildet, oder indirekt durch die Einwirkung von Wasser in hoher Temperatur, bleibt unentschieden:

Hauptreaktion:

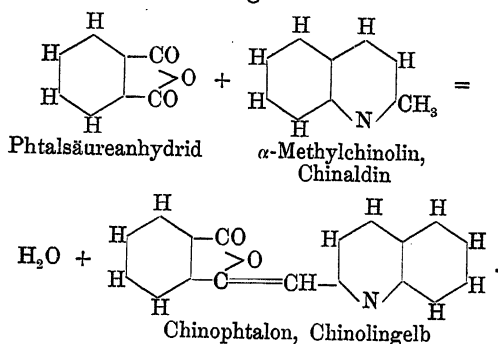


Nebenreaktion:

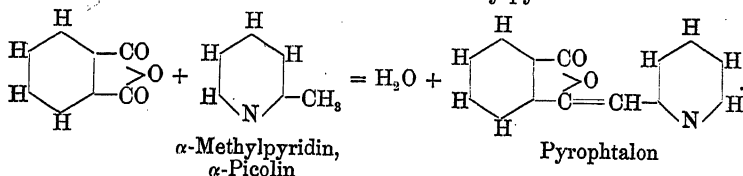


## 2. Synthese von Pyrophtalonen und Chinophtalonen.

In  $\alpha$ -Stellung methylierte Chinoline, Chinaldine, kondensieren sich mit Phtalsäureanhydrid zu gelben Farbstoffen, welche man als Chinophtalone bezeichnet; die Reaktion verläuft im Sinne nachstehender Gleichung:



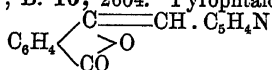
Ganz analog verhalten sich  $\alpha$ -Methylpyridine:



Die Wasserabspaltung wird herbeigeführt durch Erwärmen mit Chlorzink.

Ursprünglich wurde diese Kondensation unrichtig aufgefasst, und sie besitzt insofern historisches Interesse, als ihre richtige Deutung in Folge der Arbeiten von JACOBSEN und REIMER (1883) Veranlassung gab zur Aufklärung der wahren Natur des Steinkohlentheerchinolins.

Jacobsen, Reimer, B. 16, 2604. Pyrophtalon



aus Picolin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  und Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$ .

Traub, B. 16, 298. Jacobsen, Reimer, B. 16, 513; \*1082. Jacobsen, B. 16, 1892 P. Traub, Schärges, B. 17, 2618. Darstellung von

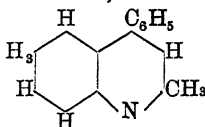
Chinophtalon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  durch Erhitzen von Phtalsäure-

anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$  und Steinkohlentheerchinolin mit Chlorzink, wobei nur das im Theerchinolin enthaltene Chinaldin  $\alpha\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$  in Reaktion tritt.

*Jacobsen, Reimer*, \*B. 16, 1085. Beim Erhitzen von Chinaldin  $\alpha\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$  mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink entsteht fast quantitativ Chinophtalon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ; analog reagieren die Homologen des Chinaldins.

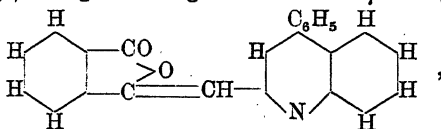
*Jacobsen*, B. 16, 2942 P. Gechlorte Chinophtalone aus den Anhydriden gechlorter Phtalsäuren und Chinaldin oder Homologen desselben.

*Geigy, Königs*, B. 18, 2407. \*B. 19, 2423. In einem Kolben werden 5 Thle.  $\gamma$ -Phenylchinaldin



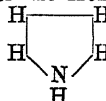
5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. Chlorzink 6–8 Stunden auf  $150^\circ$ – $160^\circ$  erhitzt,

dann die Schmelze durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht, und das Phtalon durch Eingießen in Eiswasser ausgefällt; der Niederschlag wird durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung gereinigt; man gewinnt ungefähr ebensoviel  $\gamma$ -Phenylchinophtalon



als man Base angewandt hat.

*Ciamician, Dennstedt*, B. 17, 2957. Ueber die Kondensation von Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$  mit Pyrrol

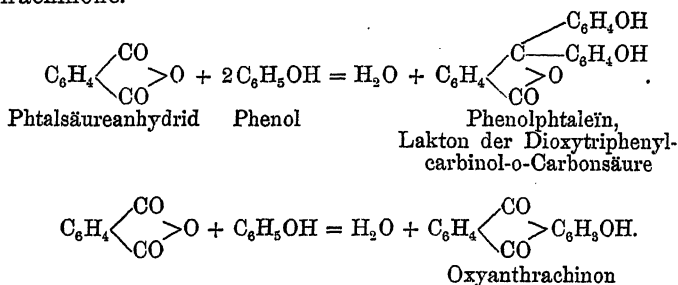


*Dennstedt, Zimmermann*, B. 19, 2200 — mit C-Methylpyrrolen  $(\text{CH}_3)_x\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}$ .

### 3. Synthese von Phtaleinen.

Phtalsäureanhydrid kondensirt sich mit Phenolen auf zweierlei Art: entweder lagern sich an Stelle eines Carbonylsauerstoffatoms zwei Phenolreste, indem dieses Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen, je einem aus einem Molekül Phenol als Wasser austritt, und man erhält Derivate der Triphenylcarbinol-o-Carbonsäure, Phtaleine, oder aber das anhydride Sauerstoffatom bildet mit zwei benachbarten Wasser-

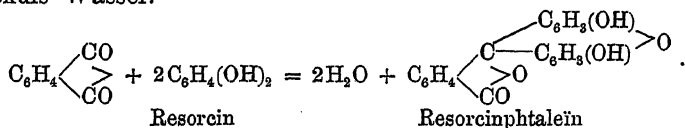
stoffatomen eines Phenolmoleküles Wasser, man erhält Oxyanthrachinone.



Phtaleinbildung findet statt beim Erhitzen des Ausgangsmaterials ohne Kondensationsmittel oder bei gelinder Einwirkung derartiger Substanzen — concentrirte Schwefelsäure, Zinntetrachlorid, entwässerte Oxalsäure unterhalb 130° — während vorwiegend Oxyanthrachinone entstehen durch Erhitzen mit Schwefelsäure über 140°.

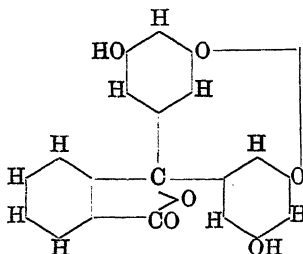
Die Mehrzahl aller daraufhin untersuchten Phenole ist zu beiderlei Kondensationen befähigt; einige, z. B. Resorcin, lassen sich nur in Phtaleine, nicht in Oxyanthrachinone überführen; gerade bei diesen erfolgt die Phtaleinbildung besonders leicht schon durch einfaches Erhitzen.

Fast ausnahmslos sind die von mehrwerthigen Phenolen abstammenden Phtaleine innere Anhydride, entstanden durch Verätherung zweier Phenolhydroxyle unter Austritt eines Moleküls Wasser.

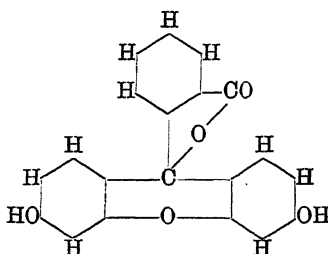


Die relative Lage der Phenolsauerstoffatome zur Stelle der Bindung des Kernes an das aus Phtalsäure herrührende Kohlenstoffatom ist nicht festgestellt. Denn der für einige Fälle geführte Nachweis, dass nur solche Metadioxybenzole, bei welchen die Metastelle frei ist, stark fluorescirende Phtaleine, Fluoresceine, liefern, berechtigt wohl kaum zu dem Schlusse, dass eben an dieser Metastelle die fragliche Bindung

stattfinde, also das Fluorescein beistehende symmetrische Struktur besitze:



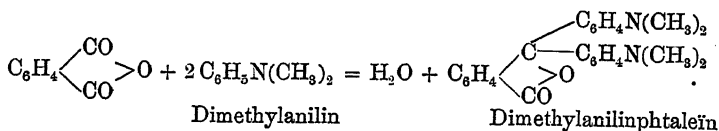
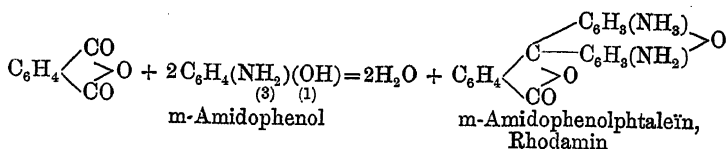
Alle Erfahrungen machen vielmehr wahrscheinlich, dass die Bindungsstelle zu den beiden Sauerstoffatomen des Resorcins in Orthoparastellung liegt, wie folgende Formel veranschaulicht:



Die bis heute vorliegenden Thatsachen erlauben nur die Regel aufzustellen, dass bloß solche Abkömmlinge des m-Dioxybenzols Fluoresceine bilden, bei welchen die dritte Metastelle unbesetzt ist; wesshalb gerade in diesem Falle aussergewöhnlich starke Fluorescenz sich zeigt, bleibt völlig unaufgeklärt.

In gleicher Weise wie Phtalsäureanhydrid reagieren auch viele Substitutionsprodukte desselben, ferner die Anhydride einer Anzahl von zweibasischen Säuren, deren Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen liegen, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid u. s. w.

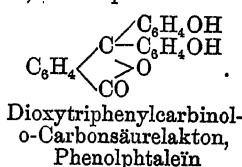
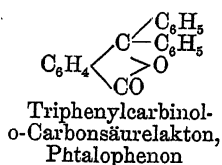
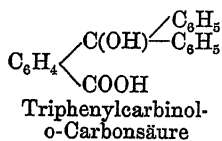
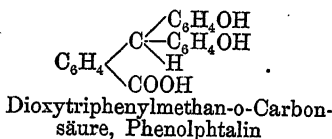
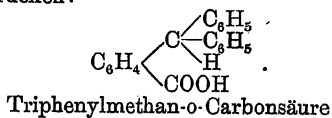
Statt einwerthiger und mehrwerthiger Phenole können auch m-Amidophenole und tertiäre aromatische Amine Anwendung finden:



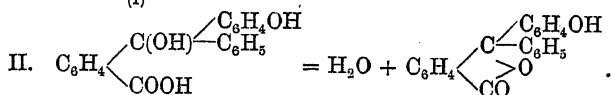
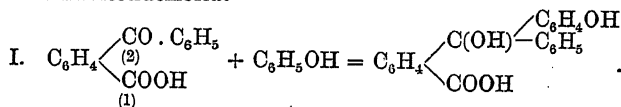
Es geht daraus hervor, dass der Typus der Phtaleïne eine ausserordentliche Mannichfaltigkeit von Körpern umfasst, deshalb lassen sich auch keine allgemein brauchbaren Vorschriften zu ihrer Gewinnung geben.

Entdeckt wurden die Phtaleïne im Jahre 1871 von A. BAEYER; eine ganze Reihe derselben sind werthvolle Farbstoffe und werden technisch dargestellt, vor allem eine Anzahl halogenisirter Fluoresceïne, die Eosine, und verschiedene Derivate des m-Amidophenolphtaleïns, die Rhodamine.

Baeyer, A. 202, 36. Mit Zugrundelegung der Arbeit Hesserts (B. 11, 287) über das Phtalid Aufklärung der Struktur der Phtaleïne durch den Nachweis von Beziehungen, wie die folgenden Formeln sie ausdrücken:

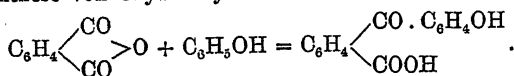


v. Peckmann, \*B. 13, 1613. Darstellung von Monoxydiphenylphtalid durch Erhitzen eines Gemisches aus o-Benzoylbenzoesäure und Phenol mit Zinntetrachlorid:

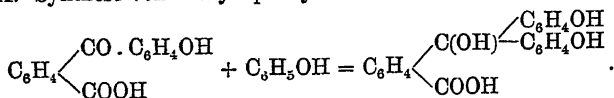


S. 1608. Auf Grund dieser Darstellungsweise wird die Synthese von Phtaleinen aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen als ein in drei aufeinander folgenden Phasen sich abspielender Vorgang aufgefasst im Sinne der nachstehenden Gleichungen:

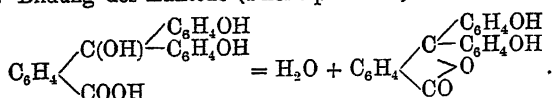
I. Synthese von Oxybenzoylbenzoesäure durch Addition:



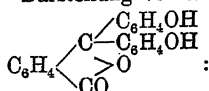
II. Synthese von Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure durch Addition:



III. Bildung des Laktons (Phenolphthaleins) unter Wasseraustritt:



Baeyer, \*A. 202, 68. Darstellung von Phenolphthalein



Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phthalsäureanhydrid in 200 g reiner concentrirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol und erwärmt 10–12 Stunden lang auf 115°–120°. Hierauf giesst man die noch heisse Schmelze in kochendes Wasser und kocht die Fällung wiederholt mit Wasser aus, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Den gelben körnigen Rückstand nimmt man in sehr verdünnter, warmer Natronlauge auf, fällt die erkaltete Lösung mit Essigsäure und lässt sie nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen. Das gesammte Phtalein, dessen Menge etwa 75 % des Phtalsäureanhydrids beträgt, setzt sich als sandiges Pulver ab und ist für die meisten Zwecke genügend rein.

Baeyer, A. 212, 349. Bei der Darstellung des Phenolphthaleins nach dem obigen Verfahren entsteht als Nebenprodukt eine in Alkali unlösliche schmutzige Masse, welche durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Krystalle von Phenolphthalein-

anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$  liefert.

Fraude, B. 12, 227. Baeyer, Fraude, \*A. 202, 154. Man erhitzt 2 Thle. o-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 3 Thle. Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$  und 2 Thle. Zinntrichlorid  $\text{SnCl}_4$  8–10 Stunden auf 120°–125°, zerreibt die Schmelze nach dem Erkalten, treibt mit Dampf das o-Kresol ab, löst den Rückstand in ziemlich concentrirter Natronlauge und giesst die Lösung, ohne zu filtriren, in überschüssige verdünnte Salzsäure. Die Fällung saugt man ab, löst sie in ganz verdünnter Lauge nochmals auf und filtrirt die Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol und Thierkohle, filtrirt und lässt das Filtrat durch

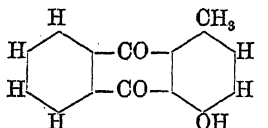


einen zur Spitze ausgezogenen Trichter unter stetigem Umrühren in mit Wasser gefüllte flache Schalen einfließen; nach mehrtägigem Stehen hat

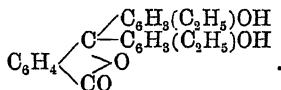
sich reines o-Kresolphtalein  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH} \end{array}$  in krystallinischen Krusten abgesetzt.

Baeyer, Dreusen, A. 212, 340. Birukoff, B. 20, 2068. Durch einstündiges Erhitzen eines Gemisches aus 6 Thln. Phthalsäureanhydrid, 4 Thln. p-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf  $120^\circ - 140^\circ$  entsteht als Hauptprodukt p-Kresolphtaleinanhydrid

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \end{array} > \text{O}$ , als Nebenprodukt (1.4)-Oxymethylantrachinon



Auer, B. 17, 671. Aus p-Aethylphenol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und Phthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$  durch Erhitzen mit Chlorzink p-Aethylphenolphtalein



Grabowski, B. 4, 661. Durch Zusammenschmelzen von  $\alpha$ -Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-OH}$  und Phthalsäureanhydrid  $\alpha$ -Naphtholphtalein

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \end{array}$  und  $\alpha$ -Naphtholphtaleinanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} > \text{O}$

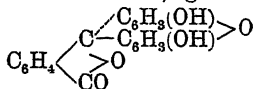
Baeyer, B. 4, 558; 662. \*A. 183, 3. Man erhitzt 5 Thle. Phthalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  auf  $195^\circ - 200^\circ$ . Nach

einiger Zeit beginnt die Masse durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen und wird schliesslich fest, womit die Reaktion zu Ende ist; bei kleinen Mengen tritt dieser Zeitpunkt nach 2—3, bei grossen nach 6—8 Stunden ein. Bei reinem Ausgangsmaterial erfolgt die Bildung

von Resorcinphtalein (Fluorescein)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array} > \text{O}$  glatt. Die

Schmelze zerkleinert man, kocht sie mit Wasser aus, wäscht sie mit Alkohol und löst sie in verdünnter Natronlauge: das durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure aus dieser Lösung gefällte Hydrat ist für die meisten Zwecke tauglich; behufs völliger Reinigung nimmt man es in Aether auf, giebt etwas Alkohol zu, destillirt den Aether ab und erhält dann das Fluorescein in dunkelrothen, krystallinischen Körnern oder Krusten.

*Anschütz*, B. 17, 1079. Eine Mischung aus 7 g Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ,  
5 g Phtalsäureanhydrid und 3,5 g entwässerter Oxalsäure liefert nach  
10stündigem Erhitzen auf  $110^\circ$ — $117^\circ$  2,3 g Fluorescein

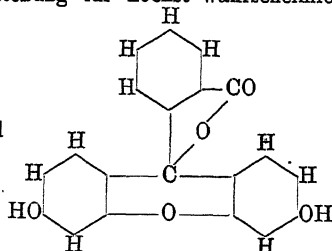


*Knecht*, B. 15, 298; 1068; 1875. A. 215, 83—103. Versuche, aus denen hervorgeht, dass nur solche Derivate des Resorcins fluorescirende Phtaleine, Fluoresceine, liefern, bei welchen die dritte Metastellung unbesetzt ist; beispielsweise giebt Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  kein Fluorescein, wohl

aber das Cresorcin (Isororcin)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ . Mesorcin  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$  ist zur Entscheidung der Frage unbrauchbar, weil es sich schon ohne Mitwirkung von Phtalsäureanhydrid zu einem stark fluorescirenden Farbstoff kondensirt.

*R. Meyer, Oppelt*, B. 21, 3376, treten der Ansicht entgegen, als ob aus den Versuchen von *Knecht* zu folgern sei, dass die Sauerstoffatome des Resorcins im Fluorescein zur Bindungsstelle mit dem betreffenden Kohlenstoffatom des Phtalsäureanhydrides die Metastellung einnehmen und halten die Orthoparastellung für höchst wahrscheinlich, wornach

dem Fluorescein die Formel



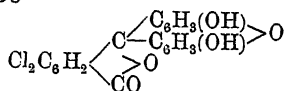
zukäme.

*Rée*, A. 233, 239. B. 19, R 694. Die Darstellung des  $\beta$ -Chlor-

fluoresceins  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{array} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \text{O} \end{array} > \text{O}$  aus  $\beta$ -Chlorphtalsäureanhydrid

$\text{ClC}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{O}$  und Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  stimmt mit der des gewöhnlichen Fluoresceins überein.

*Le Royer*, A. 238, 57. B. 20, R 372. Aus  $\beta$ -Dichlorphtalsäureanhydrid  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{O}$  und Resorcin bei  $200^\circ$  Dichlorfluorescein

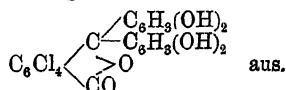


und Dichlororthofluorescein  $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \end{array} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \text{O} \end{array} > \text{O}$

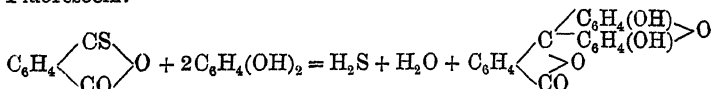
Gräbe, Regelsberger, \*A. 238, 333. B. 20, R. 368. Man erhitzt 13 Thle. Tetrachlorphthalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$  mit 10 Thln. Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  2—3 Stunden auf  $200^\circ$  und kocht die Schmelze gut mit Wasser <sup>(1.3)</sup>

aus; der Rückstand ist Tetrachlorfluorescein  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \end{smallmatrix} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$

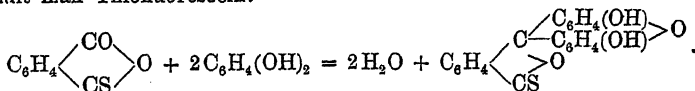
Löst man zum Zwecke der Reinigung denselben mit Ammoniak oder Soda-lösung und fällt mit Säure aus, so erhält man dasselbe Produkt; löst man dagegen in Natronlauge, so fällt auf Säurezusatz eine um ein Molekül Wasser reichere Verbindung, das Tetrachlororthofluorescein



Gräbe, Zschokke, B. 17, 1177. Durch Erhitzen von Thiophthalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CS} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$  mit Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  <sup>(1.3)</sup> auf  $195^\circ$ — $200^\circ$  entsteht Fluorescein:



Reibt man dagegen 8 g Thiophthalsäureanhydrid und 11 g Resorcin mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammen und erwärmt das Gemisch nach längerem Stehen 4—5 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man Thiofluorescein:



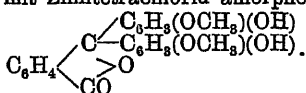
Baeyer, B. 4, 663. Baeyer, Kochendörfer, B. 22, 2196. Zur Darstellung von Brenzkatechinphthalein ist ein Kondensationsmittel erforderlich; Schwefelsäure und Zinntetrachlorid sind ungeeignet. Man erwärmt 3 Thle. Phthalsäureanhydrid, 2 Thle. Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  <sup>(1.2)</sup> und 3 Thle.

Chlorzink 3—4 Stunden auf  $140^\circ$ — $150^\circ$ , nimmt die Schmelze in heissem Wasser auf und filtrirt. Das Filtrat versetzt man so lange mit sehr verdünnter Natronlauge, bis eben Blaufärbung eintritt, schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus und dunstet die ätherische Lösung ein, wobei das Phthalein als Harz zurückbleibt. Man kocht dasselbe in wässriger Lösung mit Thierkohle, zieht abermals mit Aether aus und gewinnt

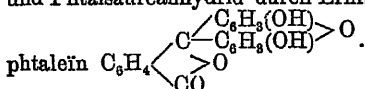
es so als gelbe, amorphe Masse von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ ;

beim Brenzkatechinphthalein erfolgt keine innere Anhydrisirung, wie dies sonst bei den Phthaleinen mehrwerthiger Phenole durchweg der Fall zu sein pflegt.

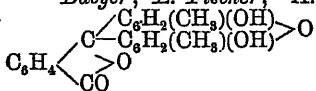
S. 2198. Aus Phtalsäureanhydrid und Guajacol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{OH})$  durch Kondensation mit Zinntetrachlorid amorphes Guajacolphtaleïn<sup>(1)(2)</sup>



Grimm, B. 6, 506. Ekstrand, B. 11, 714. Aus Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ <sup>(1.4)</sup> und Phtalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Zinntetrachlorid Hydrochinon-

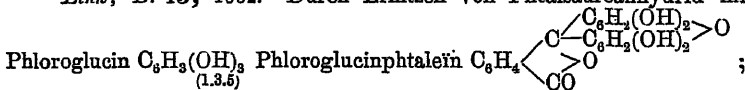


Baeyer, E. Fischer, \*A. 183, 63. Darstellung von Orcinphtaleïn



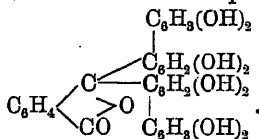
: Man erhitzt 3 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid und 5 Thle. frisch destillirtes Orcin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ <sup>(5)(1.3)</sup> mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 135° und lässt dann die Schmelze mit kaltem Wasser übergossen längere Zeit stehen, wodurch sie krystallinisch wird. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser löst man die Masse in Kalilauge, kocht kurze Zeit, fällt mit Essigsäure, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, trocknet ihn und krystallisirt ihn aus trockenem Aceton um; die Ausbeute beträgt 80% der berechneten Menge.

Link, B. 13, 1652. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit

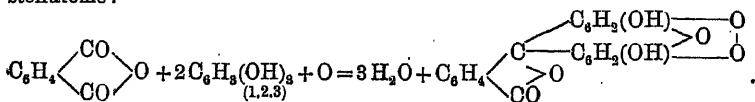


Ausbeute gering.

S. 1654. Aus Diresorcin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ <sup>(1.3.5)</sup> und Phtalsäureanhydrid durch Kondensation mit Zinntetrachlorid Diresorcinphtaleïn

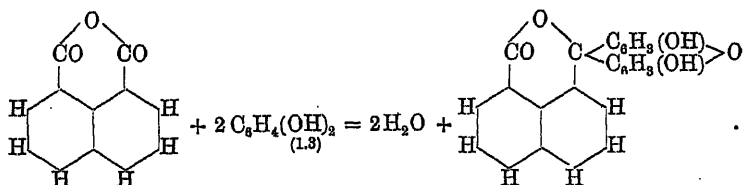


Baeyer, B. 4, 457; 663. Buchka, \*A. 209, 261. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrogallol, welche ohne Kondensationsmittel vor sich geht, findet nicht einfach Wasserabspaltung, sondern zugleich auch Sauerstoffaufnahme statt und das Phtaleïn des Pyrogallols, das Galleïn nimmt allen anderen Phtaleïnen gegenüber eine Ausnahmestellung ein durch das Vorhandensein einer superoxydartigen Bindung zweier Sauerstoffatome:

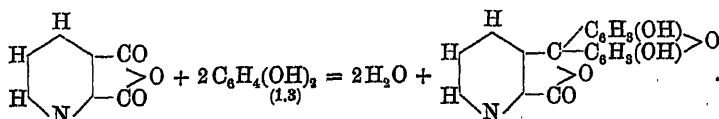


1 Th. Phthalsäureanhydrid wird mit 2 Thln. Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$  einige Stunden auf  $190^\circ$ – $200^\circ$  erhitzt, die Schmelze in heissem Alkohol gelöst und das Gallein durch Wasser ausgefällt; völlige Reinigung erzielt man am besten über die Acetylverbindung; die Ausbeute ist gut.

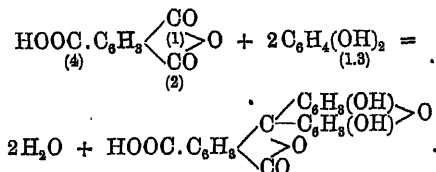
*Terrisse*, A. 227, 136. B. 18, R 159. Man erhitzt 1 Th. Naphtalensäureanhydrid mit 3 Thln. Resorcin 2 Stunden auf  $260^\circ$ – $270^\circ$  oder dieselbe Mischung unter Zusatz von etwas Chlorzink 1 Stunde auf  $215^\circ$ , löst die Schmelze in warmer verdünnter Natronlauge und filtrirt die Flüssigkeit in einen grossen Ueberschuss verdünnter Salzsäure; durch wiederholtes Auflösen des Niederschlages in Lauge und Ausfällen mit Säure und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Naphtalfluorescein rein:



*Bernthsen, Mettegang*, B. 20, 1209. Durch Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid (Pyridin- $\alpha$ - $\beta$ -Dicarbonsäureanhydrid) mit Resorcin entsteht Chinolinsäurefluorescein (Fluorazein):



*Schreder*, B. 11, 1340. Trimellithsäureanhydrid, mit Resorcin im Wasserstoffstrome auf  $200^\circ$  erhitzt, liefert Fluoresceincarbonsäure:

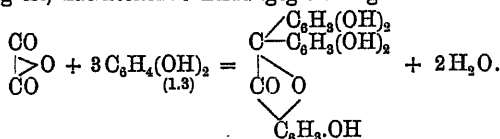


*Grabowski*, B. 4, 725. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtol  $C_{10}H_7$ - $\alpha$ -OH und Oxalsäure  $HOOC$ - $COOH$  mit Schwefelsäure entsteht neben vielen gefärbten Produkten farbloses, krystallisirbares  $\alpha$ -Naphtolcarbonylanhydrid, für dessen Bildung folgende Gleichung gegeben wird:

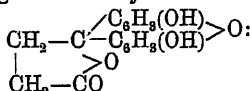


*Claus, Andreae*, B. 10, 1305. *Claus, Monblit, Lange*, B. 14, 2563. Aus Resorcin und Oxalsäure im Rohr bei  $200^\circ$  Resorcinoxalein, wofür

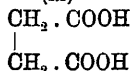
unter der Annahme, dass Oxalsäureanhydrid unter hohem Drucke existenzfähig ist, nachstehende Bildungsgleichung:



Nencki, Sieber, \*J. pr. 23, 153. B. 14, 678 R. Damm, Schreiner, B. 15, 555. Darstellung von Succinylfluorescein:



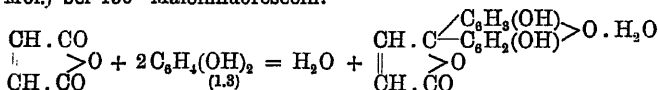
Man erhitzt 20 g Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und 13 g Bernsteinsäure



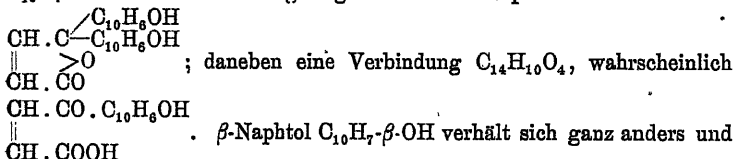
mit 40 ccm concentrirter Schwefelsäure 1 Stunde auf  $190^\circ$ – $195^\circ$ , kocht das Rohprodukt mehrmals mit 3–5procentiger Salzsäure aus, neutralisirt die gesammten Auszüge genau mit Ammoniak und krystallisirt die Fällung aus verdünnter Salzsäure um; die Ausbeute beträgt 70%–80% der theoretischen.

Hjelt, B. 17, 1280. Pyrotartrylfluorescein  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$  durch Erhitzen von Brenzweinsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  und Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{(1.3)}$  mit Schwefelsäure.

Lunge, Burckhardt, B. 17, 1598. Burckhardt, B. 18, 2864. Durch Zusammenschmelzen von Maleinsäureanhydrid (1 Mol.) und Resorcin (2 Mol.) bei  $150^\circ$  Maleinfluorescein:



S. 2866. Beim Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ - $\alpha$ -OH und Chlorzink in geringer Ausbeute  $\alpha$ -Naphtolmaleinfluorescein

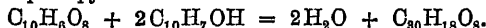


$\beta$ -Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ - $\beta$ -OH verhält sich ganz anders und liefert mit Maleinsäureanhydrid überhaupt kein fluorescirendes Produkt, sondern nur mit Fumarsäure; dieses ist jedoch nicht näher untersucht.

Fraude, B. 14, 2558. Aus Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{(1.3)}$  und Weinsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \end{array}$ , sowie Citronensäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$  beim Erhitzen mit Schwefelsäure Resorcintartrein bzw. Resorcincitrein. Siehe auch: Wittenberg, J. pr. 24, 125. B. 14, 2279 R.

*Grabowski*, B. 4, 661. 6, 1065. Durch Zusammenschmelzen von Pyromellithsäure  $C_6H_2(COOH)_4$  mit verschiedenen Mengen  $\alpha$ -Naphthol  $C_{10}H_7-\alpha-OH$  bei  $200^\circ-300^\circ$ ;  
(1.2.4.5)

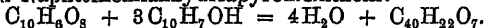
1. Di- $\alpha$ -Naphtholpyromellitheïn:



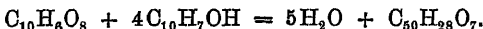
2. Tri- $\alpha$ -Naphtholpyromellitheïn:



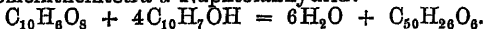
3. Tri- $\alpha$ -Naphtholhemianhydridpyromellitheïn:



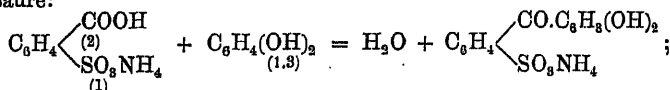
4. Drei isomere ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) Tetra- $\alpha$ -Naphtholhemianhydridpyromellitheïne:



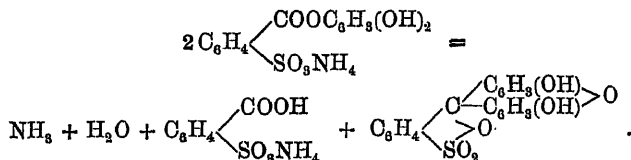
5. Pyromellitheïntetra- $\alpha$ -Naphtholanhydrid:



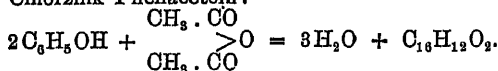
*Remsen, Hayes*, B. 21, R 243. *Remsen, Linn*, B. 22, R 499. Durch Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der o-Sulfobenzoesäure mit Resorcin auf  $175^\circ-180^\circ$  entsteht das Ammoniumsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure:



bei weiterem Erhitzen verwandelt sich dieses Salz in Sulfonfluoresceïn:



*Nencki, Sieber*, J. pr. 23, 546. *Rasinski*, J. pr. 26, 54. B. 15, 2907 R. Aus Phenol und Eisessig oder Essigsäureanhydrid beim Erwärmen mit Chlorzink Phenacetin:



Auf analoge Weise (*Nencki, Sieber*, J. pr. 23, 54) aus Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$ , Resacetin  $C_{18}H_{15}O_4$  und Acetfluoresceïn  $C_{24}H_{19}O_5$ ; ferner (*Rasinski*, J. pr. 26, 55) aus Orcin  $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  Orcacetin  $C_{18}H_{15}O_4$ .  
(5) (1.3)

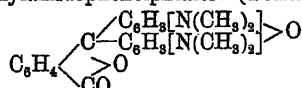
Ueber die Synthese von Phtalylessigsäure, Benzyliden-phtalid u. s. w. siehe: PERKIN'sche Reaktion, Bd. I. 249, (250, 251), 252.

*Badische Anilin- und Sodafabrik*, \*B. 21, P 682. Darstellung von

m-Amidophenolphtaleïn, Rhodamin,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}_6H_3(NH_2)_2 \\ \text{O} \\ \text{C}_6H_3(NH_2)_2 \\ \text{CO} \end{array} > O$  durch Er-

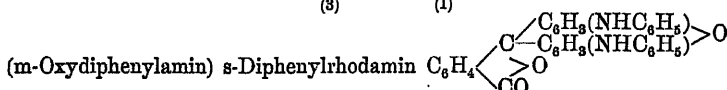
wärmen eines Gemisches aus Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  und m-Amidophenol  $C_6H_4(NH_2)OH$  mit Schwefelsäure auf  $180^\circ$ — $190^\circ$ .

\*S. 684. Dimethyl-m-Amidophenol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  kondensirt sich mit Phtalsäureanhydrid durch einfaches Zusammenschmelzen bei  $170^\circ$ — $175^\circ$  zu Dimethylamidophenolphthalein (Tetramethylrhodamin)

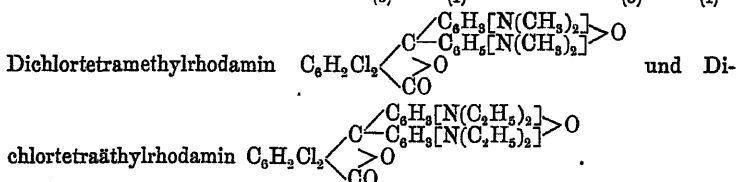


und ebenso Diäthyl-m-Amidophenol  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  zu Diäthylamidophenolphthalein (Tetraäthylrhodamin)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_3[N(C_2H_5)_2] \\ C_6H_3[N(C_2H_5)_2] \end{smallmatrix} > O$ .

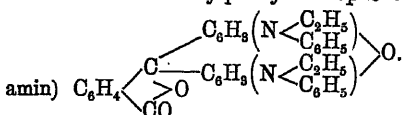
Dieselbe, B. 21, P 920. Analog aus Phenyl-m-Amidophenol  $C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$



Ferner aus Dichlorphtalsäureanhydrid  $C_6Cl_2H_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  mit Dimethyl- und mit Diäthyl-m-Amidophenol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  und  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$



Dieselbe, \*B. 22, P 118. Durch Verschmelzen von Aethylphenyl-m-Amidophenol  $C_2H_5 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot OH$  mit Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  und Chlorzink Aethylphenylamidophenolphthalein (s-Diäthylidiphenylrhodamin)



Dieselbe, \*B. 22, P 422. Ueber die Verwendung von Dichlor- und Tetrachlorphtalsäureanhydrid  $C_6Cl_2H_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  und  $C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  an Stelle von Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  sowie von o-Tolyl-m-Amidophenol



$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  und p-Tolyl-m-Amidophenol  
 $\text{(4)} \quad \text{(3)} \quad \text{(1)}$

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$   
 $\text{(6)} \quad \text{(3)} \quad \text{(1)}$

an Stelle von Phenyl-m-Amidophenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  bei der Synthese von Rhodaminen.

*O. Fischer*, B. 9, 1754. \*A. 206, 93. Darstellung von Dimethyl-

anilinphtalein  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  : 22 Theile Phtalsäureanhydrid

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  werden mit 25 Theilen Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und

25 Theilen Chlorzink gut gemischt und erst einige Stunden auf  $100^\circ$ , dann noch vier Stunden auf  $120^\circ$ – $125^\circ$  erhitzt; die Schmelze wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gefällt und aus dem Oel durch einen kräftigen Dampfstrom alles Dimethylanilin abgeblasen, worauf beim Erkalten das Phtalein krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird; die Ausbeute beträgt 50% der berechneten Menge.

*Piutti*, A. 227, 192. B. 17, R 136. 18, R 189. Eine Anzahl von Kondensationsprodukten sekundärer Amine mit Phtalsäureanhydrid werden als Diphenylaminphtalein, Piperylenaminphtalein u. s. w. bezeichnet; diese Benennung ist ungerechtfertigt, da es sich gar nicht um Phtaleine

handelt, wie aus der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_m \\ \text{C}_n\text{H}_m \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  dieser

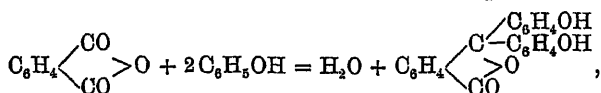
Substanzen zu ersehen ist.

#### 4. Synthese von Oxyanthrachinonen.

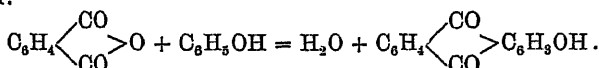
Wie bereits bei der Synthese von Phtaleinen erwähnt wurde, liefern viele Phenole, wenn sie mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure über  $140^\circ$  erhitzt werden, Oxyanthrachinone; ausgenommen sind einige Phenole, welche besonders leicht Phtaleine bilden, z. B. das Resorcin. Doch liegt der Grund der Unfähigkeit, in Oxyanthrachinon überzugehen, nicht in der grossen Neigung zur Phtaleinkondensation, da auch Phtaleine durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Oxyanthrachinone verwandelt werden können.

Die ganzen Reaktionsverhältnisse zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen werden am besten erläutert durch den Verlauf der Kondensation beim einfachen Phenol; wird dieses

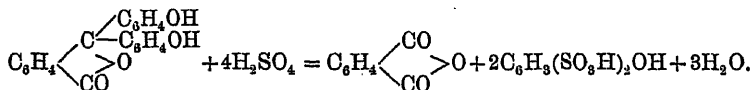
mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man beim Erwärmen auf 115°—120° Phenolphtaleïn:



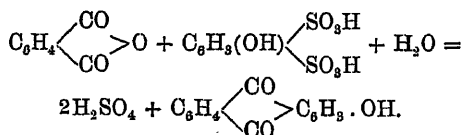
beim Eintragen von Phenol jedoch in eine auf 200° erhitzte Lösung von Phtalsäureanhydrid in Schwefelsäure Oxyanthrachinon:



Schliesslich kann man auch beide Reaktionen aufeinander folgen lassen, indem man eine Mischung von Phenol, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure allmählich erwärmt; bei 120° hat man eine gelbrothe Lösung von Phenolphtaleïn in Schwefelsäure; weiteres Erwärmen bewirkt keine Aenderung der Farbe, da das Phtaleïn zunächst sich sulfonirt; steigert man die Temperatur noch mehr, so tritt vorübergehend Entfärbung ein in Folge der Spaltung des Phtaleïns in Phtalsäureanhydrid und Phenoldisulfonsäure:



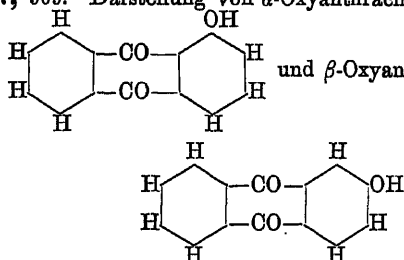
Gegen 200° vereinigen sich diese Zersetzungsprodukte zum Theil zu Oxyanthrachinon unter gleichzeitiger Braunfärbung der Schwefelsäure:



Die Bildungsweise von Oxyanthrachinonen aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen wurde gleichzeitig mit der Phtaleïnsynthese im Jahre 1871 von BAEYER entdeckt; sie liefert nur geringe Ausbeuten, da selbstverständlich durch die Einwirkung stark erhitzter concentrirter Schwefelsäure viele Nebenreaktionen veranlasst werden; gleichwohl ist die Methode wichtig für die Gewinnung einer Reihe von Anthrachinonabkömmlingen mit bekannter Stellung der Substituenten.

*Baeyer, Caro*, 7, 968. 8, 152. Allgemeines über die Synthese von Oxyanthrachinonen.

\*B. 7, 969. Darstellung von  $\alpha$ -Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon) und  $\beta$ -Oxyanthrachinon



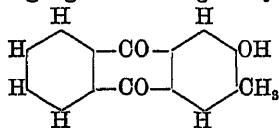
durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  und Phenol  $C_6H_5OH$

mit Schwefelsäure auf  $200^\circ$ ; Trennung des Gemenges mittels Barytwasser, wodurch sich unlösliches  $\alpha$ -Oxyanthrachinonbaryum und lösliches  $\beta$ -Oxyanthrachinonbaryum bildet. Statt Phenol können auch angewendet werden: Phenolsulfonsäure  $C_6H_4(OH)SO_3H$ , Phenoldisulfonsäure  $C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$ , Dioxydiphenylsulfon (Öxysulfobenzid)  $(HOC_6H_4)_2SO_2$ , Anisol  $C_6H_5O.CH_3$ , Salicylsäure  $HO.C_6H_4.COOH$  und Anissäure  $CH_3.O.C_6H_4.COOH$ .

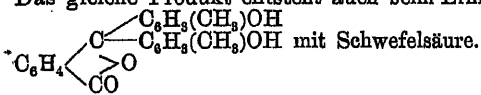
*Fraude*, B. 12, 241. *Baeyer, Fraude*, A. 202, 163. Wenn man

2 Thle. o-Kresol  $CH_3.C_6H_4OH$ , 8 Thle. Phtalsäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$

und 100 Thle. Schwefelsäure langsam auf  $160^\circ$  erwärmt und 2 Tage auf dieser Temperatur erhält, so gewinnt man durch Eingiessen in Wasser und umständliche Reinigung der Fällung 2-Oxy-3-Methylantrachinon



Das gleiche Produkt entsteht auch beim Erhitzen von o-Kresolphtalein

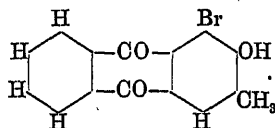


A. 202, 165. Durch 5stündiges Erhitzen eines Gemisches aus vier

Thln. Dibrom-o-Kresolphtalein  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C_6H_3Br(CH_3)OH \\ C_6H_3Br(CH_3)OH \end{smallmatrix} O$ , 1 Thl. Phtal-

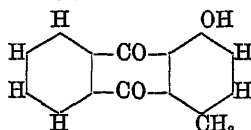
räureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$  und 200 Thln. Schwefelsäure auf  $150^\circ$  er-

hält man 1-Brom-2-Oxy-3-Methylantrachinon



Baeyer, *Dreusen*, A. 212, 345. *Birukoff*, B. 20, 2069. Aus p-Kresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  und Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  oder aus p-Kresol<sup>(4)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ <sup>(1)</sup>

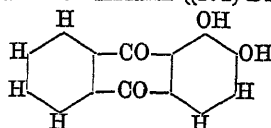
solphtaleinanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$  1-Oxy-4-Methylanthrachinon



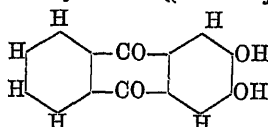
Man erhitzt 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 2 Thle. p-Kresol mit 15 Thln. concentrirter reiner Schwefelsäure 15 Minuten auf 160°, giesst die Lösung in Wasser, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit siedendem Wasser und kocht ihn mit verdünnter Natronlauge aus; aus dieser Lösung wird das Oxymethylanthrachinon durch Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt nur 5% des angewandten p-Kresols; gleichzeitig entsteht p-Kresolphtaleinanhydrid.

Baeyer, *Caro*, B. 7, 972. *Liebermann*, B. 21, 2501. *Schöller*, \*B. 21, 2503. Man erhitzt 5 g Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ <sup>(1.2)</sup>, 6,8 g Phtal-

säureanhydrid und 75 g Schwefelsäure 4 Stunden auf 140°–145°, giesst die Mischung noch warm in  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser, kocht auf, filtrirt heiss, zieht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Kalilauge, fällt ihn mit Salzsäure wieder aus und trocknet ihn nach gutem Auswaschen auf einer Saugplatte. Dann extrahirt man das Pulver mit Alkohol, dampft den Auszug zur Trockne ein und kocht den Rückstand mit Benzol aus, wodurch Alizarin ((1.2)-Dioxyanthrachinon)

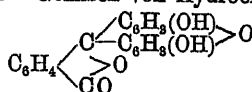


in Lösung geht, während Hystazarin ((2.3)-Dioxyanthrachinon)

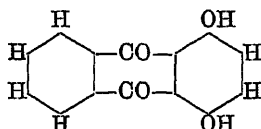


zurückbleibt, welches man aus Eisessig umkrystallisirt; in Prozenten des angewandten Brenzkatechins beträgt die Ausbeute 1,5% Alizarin, 12% Hystazarin.

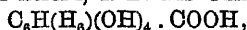
Grimm, B. 6, 506. Baeyer, *Caro*, B. 7, 973. Durch Erhitzen von Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ <sup>(1.4)</sup> und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure auf 130°–140° erhält man ein Gemisch von Hydrochinonphtalein



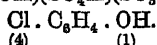
(20%—25% der theoretischen Ausbeute) und Chinizarin



(1%—2% der theoretischen Ausbeute); die Schmelze wird in Wasser eingegossen, der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht; auf Wasserzusatz scheidet sich zuerst das Chinizarin, dann das farblose Phtalein aus. Chinizarin bildet sich auch aus allen Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon oder dessen Sulfonsäuren liefern, z. B. aus Chinasäure

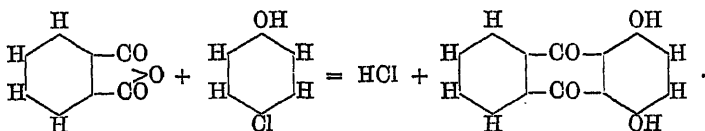


thiochronsäurem Kalium  $\text{C}_6(\text{OH})(\text{SO}_4\text{K})(\text{SO}_3\text{K})_4$ , p-Chlorphenol



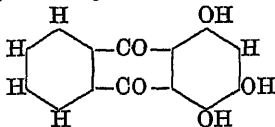
(4) (1)

Baeyer, Caro, B. 8, 152. Liebermann, Giesel, \*A. 212, 10. Darstellung von Chinizarin aus p-Chlorphenol durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 200°:



Die Ausbeute beträgt 5% der berechneten Menge an einem Produkte, welches in Folge der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure mit etwa

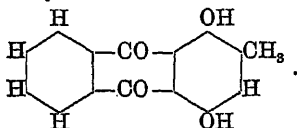
20% Purpurin verunreinigt ist. Seit das



Hydrochinon ein leicht erhältliches Präparat geworden ist, stellt man daraus das Chinizarin bequemer dar.

Netzki, B. 10, 2011. Aus Hydrotoluchinon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  und

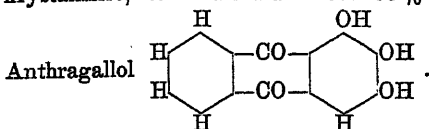
Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure bei 130°—150° gegen 25% des Hydrotoluchinons an Methylchinizarin



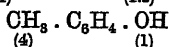
Seuberlich, \*B. 10, 42. 1 Thl. Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , 2 Thle. Phtal-

säureanhydrid und 50 Thle. Schwefelsäure werden sehr langsam auf 160° erwärmt, dann die Mischung in Wasser eingegossen, der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgekocht, in Wasser vertheilt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol um-

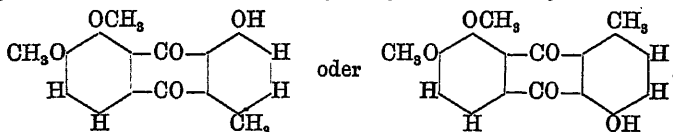
krystallisiert; so erhält man über 30% der theoretischen Ausbeute an



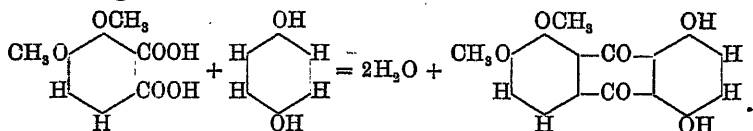
*Liebermann, Wense, B. 20, 886. Liebermann, Kostanecki, \*A. 240, 303.* Aus Hemipinsäure  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$  und p-Kresol



5% der berechneten Menge an Oxymethylalizarindimethyläther



*Liebermann, Wense, \*A. 240, 299. \*B. 20, 864.* Man erwärmt 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon und 25 g Schwefelsäure zwei Stunden auf 130°, giesst in Wasser ein, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und krystallisiert ihn erst aus Eisessig, dann aus Benzol oder Alkohol um; die Ausbeute an Chinalizarindimethyläther beträgt 5% der berechneten Menge:



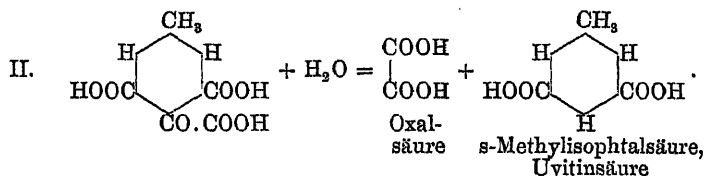
## Synthesen durch Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}-\text{COOH} \\
 || \\
 \text{H}_6\text{C}_6-\text{CH} \\
 | \\
 \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}_6\text{C}_6
 \end{array} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 
 \begin{array}{c}
 \text{CH}-\text{CO} \\
 || \quad | \\
 \text{H}_6\text{C}_6-\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \quad | \\
 \text{CO} \quad \text{O} \\
 | \quad | \\
 \text{H}_6\text{C}_6 \quad \text{H}_6\text{C}_6
 \end{array}$$

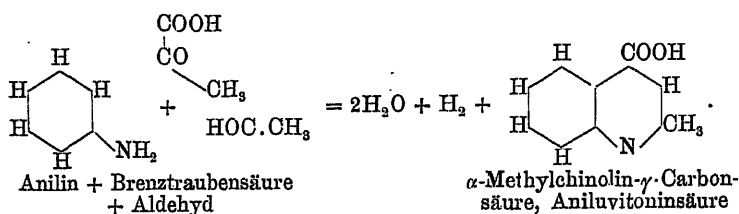
Zimmtsäure    m-Oxybenzoesäure                      Anthracumarin

I. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HOOC} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ | \quad \diagdown \quad / \quad | \\ \text{HOOC} \quad \text{C} \quad \text{COOH} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad | \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array}$$

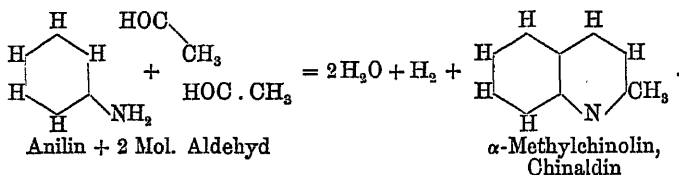
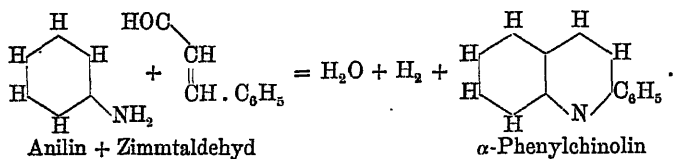
3 Mol. Brenztraubensäure  
+ 1 Mol. Aldehyd



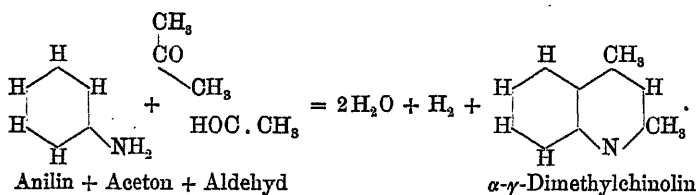
### 3. Synthese von $\alpha$ -Alkylchinolin- $\gamma$ -Carbonsäuren (Aniluvitoninsäuren):



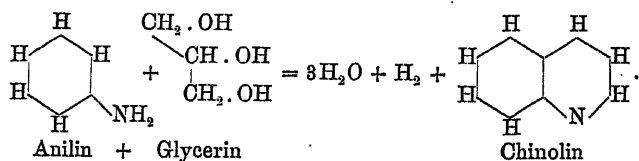
#### 4. Kondensation primärer aromatischer Amine mit Aldehyden — Chinolinsynthese von DÖBNER und v. MILLER.



#### 5. Kondensation primärer aromatischer Amine mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden — Synthese alkylirter Chinoline von C. BEYER.



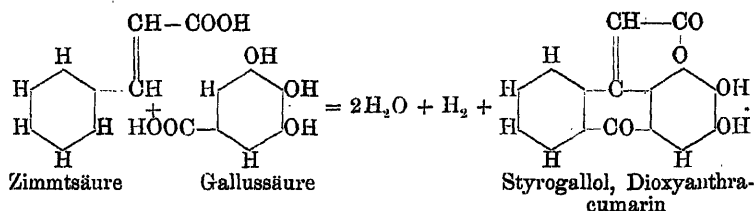
#### 6. Kondensation primärer aromatischer Amine mit Glycerin — Chinolinsynthese von GRÄBE-SKRAUP.



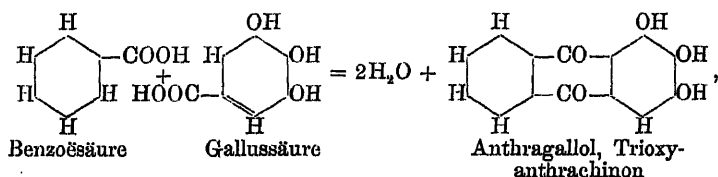


## 1. Synthese von Anthracumarinen.

JACOBSEN und JULIUS erhielten im Jahre 1887 durch Kondensation von Zimmtsäure mit Gallussäure einen Farbstoff, welcher grosse Aehnlichkeit mit den Oxyanthrachinonfarbstoffen zeigte und den Namen Styrogallol erhielt. Die Verfolgung dieser Bildungsweise durch v. KOSTANECKI ergab, dass das Styrogallol ein Dioxyanthracumarin ist, entstanden nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung ist verwandt mit der Bildung von Oxyanthrachinonen durch Kondensation von Benzoësäure mit Oxybenzoësäuren (siehe Bd. II, 299):

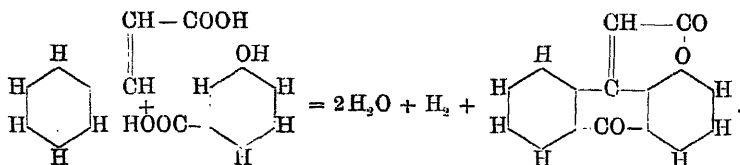


nur verwickelter in Folge der gleichzeitigen Schliessung des Anthrachinonringes und des Cumarinringes unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasserstoff und Wasser. Auffallender Weise verläuft die complicirtere Synthese von Anthracumarinen leichter und glatter, als die einfachere von Oxyanthrachinonen. In beiden Fällen dient als Kondensationsmittel concentrirte Schwefelsäure; während aber Gemische von Oxybenzoësäuren und Benzoësäure mit Schwefelsäure durchweg über 150° erhitzt werden müssen, um sich zu kondensiren, reagirt die Zimmtsäure schon unter 100° und während die Ausbeuten an Oxyanthrachinonen mässig oder gering sind, müssen die an Anthracumarinen als gut bis sehr gut bezeichnet werden. Neben der Wasserentziehung übernimmt die Schwefelsäure noch

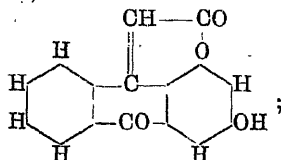
die Oxydation des abgespaltenen Wasserstoffs, weshalb die Reaktion von einer stetigen Entwicklung schwefliger Säure begleitet ist. Die Methode scheint allgemein zu sein.

v. Kostanecki, B. 20, 3189. Allgemeines über die Synthese von Anthracumarinen.

S. 3141. Darstellung von Anthracumarin durch mehrstündiges Erwärmen eines gleichmolekularen Gemisches von Zimmtsäure und m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Zusatze einiger Tropfen rauchender Schwefelsäure:

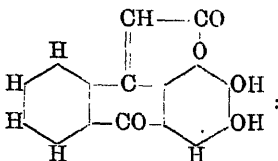


S. 3142. Analog entsteht durch 2–3stündiges Erwärmen auf 60° aus einem Gemische von Zimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , s-Dioxybenzoësäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$  und Schwefelsäure m-Oxyanthracumarin

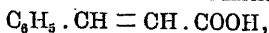


Ausbeute gut.

Jacobsen, Julius, \*B. 20, 2588. v. Kostanecki, B. 20, 3143. Darstellung von Dioxyanthracumarin (Styrogallol)



Man erwärmt ein Gemisch aus 10 Thln. Zimmtsäure

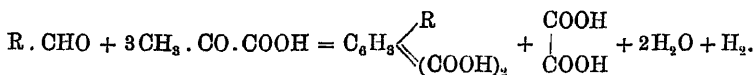


17 Thln. Gallussäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$  und 150 Thln. conc. Schwefel-

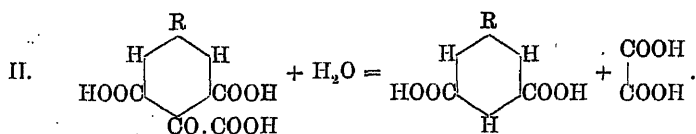
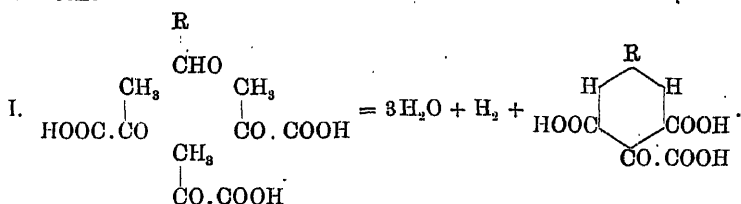
säure 2–3 Stunden auf 45°–55°, giesst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt den krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst gründlich mit heissem, schwach angesäuertem Wasser, kocht ihn dann mit wenig Alkohol aus und saugt ihn heiss ab; der Rückstand ist fast reines Styrogallol; an Stelle von Gallussäure kann auch Tannin  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$  verwendet werden; in beiden Fällen beträgt die Ausbeute 90% der berechneten Menge.

## 2. Synthese von s-Alkylisophtalsäuren (Uvitinsäuren).

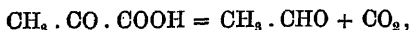
Brenztraubensäure kondensirt sich mit Aldehyden beim Kochen mit Barytwasser allgemein im Sinne der Gleichung:



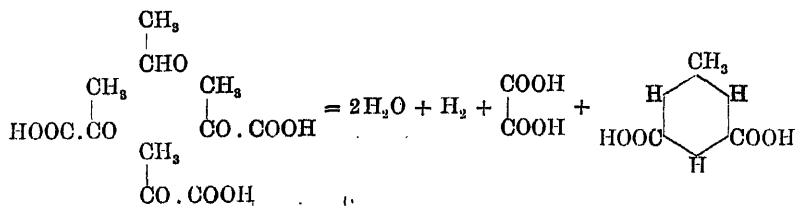
Höchst wahrscheinlich verläuft die Umsetzung in zwei Phasen:



Es schliesst sich also zuerst der Benzolring unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, dann erfolgt durch die Einwirkung des Barytwassers Zerfall der Ketontricarbonsäure in Oxalsäure und s-Alkylisophtalsäure. Die Bildung von s-Methylisophtalsäure (Uvitinsäure) beim Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser erklärt sich auf die Weise, dass ein Theil der Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure sich spaltet:



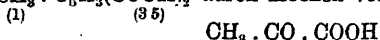
und hierauf die noch unveränderte Ketonensäure mit dem entstandenen Aldehyd sich kondensirt:



Die Synthese der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure ist einer der am längsten bekannten Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe; denn sie wurde schon im Jahre 1862 von FINCK aufgefunden, später eingehender untersucht von BÖTTINGER, in ihrem Verlaufe aufgeklärt aber erst von DÖBNER 1890.

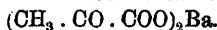
Abgesehen von ihrem theoretischen Interesse hat die Reaktion auch Werth als allgemeine Darstellungsmethode.

*Finck*, A. 122, 184. Bildung von *s*-Methylisophtalsäure (Uvitinsäure)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$  durch Kochen von Brenztraubensäure



mit überschüssigem Barytwasser.

*Böttiger*, A. 172, 239. A. 188, 394. 208, 129. Eingehendere Untersuchung dieser Reaktion; Isolirung von Nebenprodukten; Beobachtung des Verhaltens von brenztraubensaurem Baryum

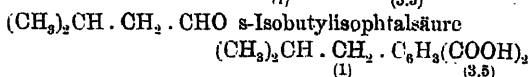


*Döbner*, B. 23, 2377. Aufklärung des Verlaufes dieser Kondensation.

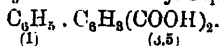
*Döbner*, \*B. 23, 2379. In einem geräumigen Kolben erhitzt man ein Gemisch aus 120 g krystallisirtem Ätzbaryt, 50 g Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  und 16 g Propionaldehyd acht Stunden zum Sieden, kocht die Masse wiederholt mit Wasser aus, dampft die vereinigten Filtrate stark ein und fällt die rohe Säure mit Salzsäure aus. Durch siedendes Wasser entzieht man ihr Verunreinigungen und krystallisirt sie dann aus verdünntem Weingeist um. Die Ausbeute an reiner *s*-Äthylisophtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$  beträgt 5 g. Daneben entstehen ausser

ziemlich viel Baryumcarbonat 12 g Baryumoxalat  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$ .

S. 2380. In besserer Ausbeute erhält man nach dem gleichen Verfahren aus Brenztraubensäure und Isobutyraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$  *s*-Isopropylisophtalsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$ ; ferner aus Isovaleraldehyd

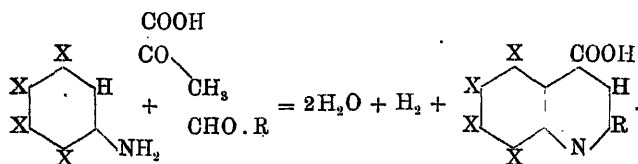


und aus Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  *s*-Phenylisophtalsäure



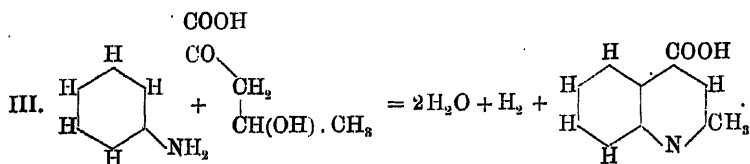
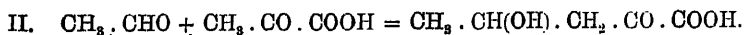
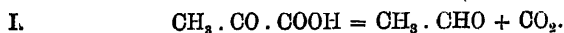
### 3. Synthese von $\alpha$ -Alkylchinolin- $\gamma$ -Carbonsäuren, Aniluvitoninsäuren: Reaktion von BÖTTINGER-DÖBNER.

Ein gleichmolekulares Gemisch von Brenztraubensäure, einem beliebigen Aldehyd und einem beliebigen primären aromatischen Amin liefert beim Erwärmen in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff eine  $\alpha$ -Alkylchinolin- $\gamma$ -Carbonsäure ( $\alpha$ -Alkylcinchoninsäure):



Die Reaktion ist ganz allgemein und liefert in Anbetracht der complicirten Umsetzung befriedigende Ausbeuten, eignet sich somit als Darstellungsmethode, zumal da das Ausgangsmaterial leicht erhältlich und die Ausführung einfach ist. Ueber den Verbleib des abgespaltenen Wasserstoffs, der, wie in allen ähnlichen Fällen, nicht gasförmig entweicht, sondern zu sekundären Reduktionsprocessen verbraucht wird, steht der Nachweis noch aus. Vielleicht erzeugt er die nämlichen Nebenprodukte wie bei der im nächstfolgenden Kapitel besprochenen DÖBNER-v. MILLER'schen Chinolinsynthese.

Bereits im Jahre 1876 hatte BÖRTINGER die Bildung einer Chinolincarbonsäure aus Brenztraubensäure und Anilin beobachtet, derselben auf Grund ihrer Entstehungsweise den Namen Aniluvitoninsäure gegeben und sie im Verlaufe seiner Arbeiten als Methylchinolincarbonsäure angesprochen. 1886 gab C. BEYER die richtige Deutung dieser Reaktion durch die Annahme, dass ein Theil der Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure zerfalle, dann Kondensation des so erhaltenen Aldehydes mit noch unveränderter Brenztraubensäure und endlich Schliessung des Chinolininges eintrete, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:

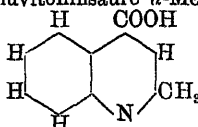


Unmittelbar darauf wurde der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieses Gedankenganges durch Arbeiten von DÖBNER geliefert, welche die vereinzelte Bildungsweise der

Aniluvitoninsäure zu einer allgemeinen Methode für die Synthese von  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren erweiterten.

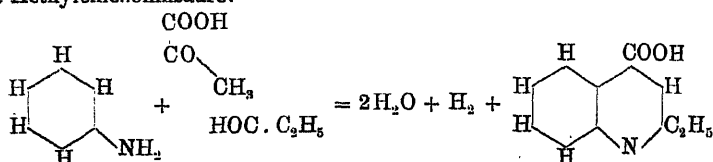
Böttiger, A. 188, 336; 191, 321. B. 14, 90; 16, 2359. Darstellung von Aniluvitoninsäure aus Anilin  $C_6H_5NH_2$  und Brenztraubensäure  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ .

C. Beyer, J. pr. 33, 393. B. 20, 1769. Döbner, B. 20, 278. A. 242, 265. B. 21, R 12. Nachweis, dass Aniluvitoninsäure  $\alpha$ -Methyl-

chinolin- $\gamma$ -Carbonsäure ( $\alpha$ -Methylcinchoninsäure)  ist,

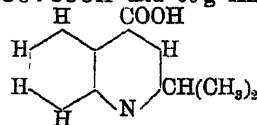
und Aufklärung ihrer Bildungsweise.

Döbner, B. 20, 278. \*A. 242, 270. B. 21, R 12. Darstellung von  $\alpha$ -Aethylcinchoninsäure:




Man löst in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 50 g Propionaldehyd und 70 g Brenztraubensäure in absolutem Alkohol, lässt zu dieser Mischung 80 g Anilin aus einem Tropftrichter allmählich zufließen und erwärmt schliesslich die von selbst sich erhaltende Lösung noch vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade. In der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit scheidet sich die Hauptmenge der neuen Säure aus; den Rest gewinnt man aus der von den Krystallen abgesaugten Mutterlauge, indem man dieselbe zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Natronlauge auskocht, filtrirt und durch genaues Neutralisiren des Filtrates mit Salzsäure die Säure ausfällt. Man erhält etwa 20 g  $\alpha$ -Aethylcinchoninsäure.

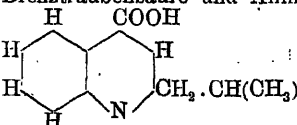
B. 20, 279. \*A. 242, 274. B. 21, R 12. Bei gleicher Behandlung liefern 55 g Isobutyraldehyd  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO$ , 60 g Brenztraubensäure  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$  und 60 g Anilin  $C_6H_5NH_2$  20 g  $\alpha$ -Isopropylcinchonin-

säure  und daneben etwa 5 g eines indifferenten,

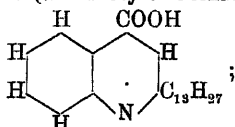
krystallisirbaren Körpers, wahrscheinlich Isobutylidenbrenztraubensäuredianilid



 B. 20, 279. \*A. 242, 280. B. 21, R 13. Ebenso aus je 60 g Isovaleraldehyd  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ , Brenztraubensäure und Anilin un-

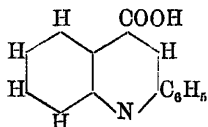
gefähr 20 g  $\alpha$ -Isobutyleinchoninsäure 

*Krafft*, B. 23, 2363. Aus Tetradecylaldehyd  $C_{13}H_{27} \cdot CHO$ , Brenztraubensäure und Anilin durch Kochen der alkoholischen Lösung  $\alpha$ -Tridecylcinolin- $\gamma$ -Carbonsäure ( $\alpha$ -Tridecylcinchoninsäure)



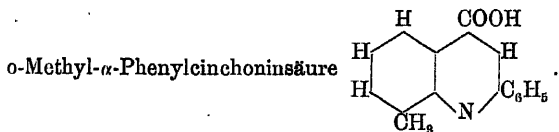
die Säure wurde nicht rein dargestellt, sondern sogleich durch Destillation im Vakuum in  $\alpha$ -Tridecylcinolin  $C_{13}H_{27} \cdot \alpha\text{-}C_9H_9N$  übergeführt.

*Döbner*, 20, 280. *Döbner*, *Gieseke*, \*A. 242, 291. B. 21, R 13. Die Lösung eines gleichmolekularen Gemisches von Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot CHO$ , Brenztraubensäure und Anilin in absolutem Alkohol wird am Rückflusskühler drei Stunden gekocht und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt; Reinigung durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, wobei ein darin sehr schwer löslicher neutraler Körper ungelöst zurückbleibt. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure

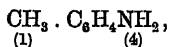


beträgt 150 % der angewandten Brenztraubensäure = 50 % der Theorie.

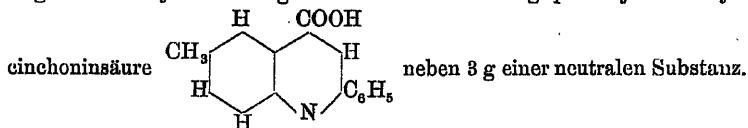
A. 242, 298. B. 21, R 13. Analog aus o-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$



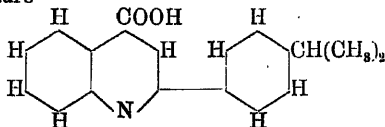
\*A. 242, 296. B. 21, R 13. Ferner aus 28 g p-Toluidin



28 g Benzaldehyd und 33 g Brenztraubensäure 12 g p-Methyl- $\alpha$ -Phenyl-

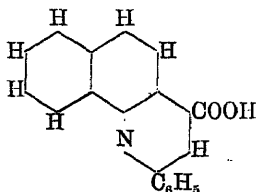


*Döbner*, A. 249, 102. B. 22, R 23. In derselben Weise aus Cuminol  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ , Brenztraubensäure und Anilin  $\alpha$ -p-Isopropylphenylcinchoninsäure



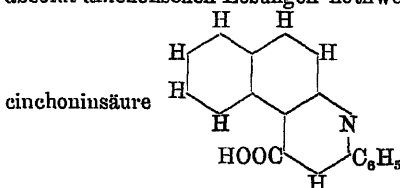
*Döbner*, *Kuntze*, \*A. 249, 110. B. 22, R 24. Man löst 60 g Brenztraubensäure und 73 g Benzaldehyd in absolutem Alkohol, lässt in die

Mischung eine alkoholische Lösung von 100 g  $\alpha$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\alpha-NH_2$  eintropfen und kocht hierauf 5 Stunden am Rückflusskühler; nach dem Erkalten filtrirt man die ausgeschiedene Krystallmasse ab, nimmt sie in verdünnter, kochender Natronlauge auf, filtrirt von dem während des Abkühlens auf  $50^\circ$  ausgefallenen Harze rasch ab und reinigt das später krystallisirende Natronsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser; die durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure niedergeschlagene Säure krystallisirt man aus einer Mischung von Aceton und Alkohol um. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -Naphtocinchoninsäure



beträgt 60 g = 30% der Theorie.

\*A. 249, 129. B. 22, R 24. Bei Anwendung von  $\beta$ -Naphthylamin macht die anfänglich sehr heftige Reaktion das Arbeiten mit verdünnten absolut alkoholischen Lösungen nothwendig; die rohe  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Naphto-

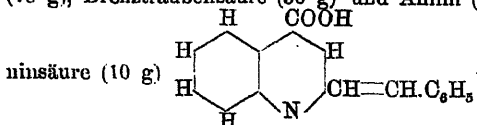


cinchoninsäure

wird über das Ammoniumsalz ge-

reinigt; 100 g Brenztraubensäure liefern 180 g = 53% der berechneten Menge  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Naphtocinchoninsäure.

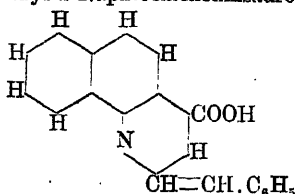
Döhner, Peters, \*B. 22, 3006. Aus Zimtaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CHO$  (75 g), Brenztraubensäure (50 g) und Anilin (52 g)  $\alpha$ -Cinnamenylcincho-



ninsäure (10 g)

Döhner, Peters, \*B. 23, 1231. Je 1 Mol. Zimtaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CHO$

und Brenztraubensäure löst man in Aether und lässt die ätherische Lösung von 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\alpha-NH_2$  unter steter Kühlung allmählich zufließen; binnen weniger Stunden scheidet sich reichlich krystallisirte  $\alpha$ -Cinnamenyl- $\alpha$ -Naphtocinchoninsäure

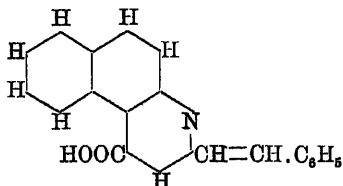


aus, welche man bald abfiltriren muss, da sie sonst durch Harze verun-



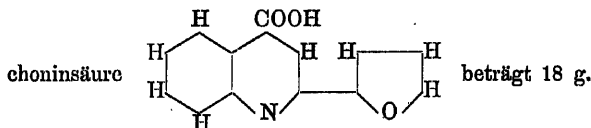
reinigt wird; die Ausbeute beträgt 36 g aus 48 g Brenztraubensäure. Noch günstiger gestaltet sich das Ergebniss an Säure, wenn dieselbe durch mehrstündiges Erwärmen der Agentien in alkoholischer Lösung dargestellt wird; in diesem Falle erhält man bis zu 90% der Brenztraubensäure an  $\alpha$ -Cinnameryl- $\alpha$ -Naphtocinchoninsäure.

\*S. 1238. Ganz in gleicher Weise gewinnt man aus  $\beta$ -Naphtylamin  $C_{10}H_7-\beta-NH_2$  die  $\alpha$ -Cinnameryl- $\beta$ -Naphtocinchoninsäure

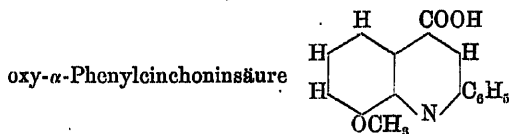


44 g Brenztraubensäure liefern in ätherischer Lösung 55 g reine  $\alpha$ -Cinnameryl- $\beta$ -Naphtocinchoninsäure.

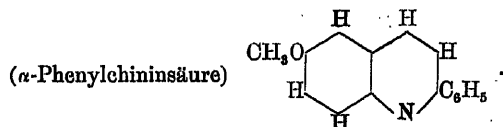
Döbner, \*A. 242, 285. B. 21, R 13. Die Reaktion zwischen Furfuröl (50 g)  $C_4H_3O \cdot CHO$ , Brenztraubensäure (45 g) und Anilin (50 g) setzt sich unter starker Wärmeentwicklung längere Zeit von selbst fort und wird schliesslich durch 3stündiges Kochen zu Ende geführt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, mit Salzsäure stark sauer gemacht und filtrirt. Durch genaues Neutralisiren des Filtrates mit Sodalösung wird die freie Säure ausgefällt und durch Umkrystallisation aus einer Mischung von 1 Thl. Alkohol mit 3 Thln. Wasser gereinigt. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Furylcinchoninsäure



Döbner, A. 249, 107. B. 22, R 24. 37 g o-Anisidin  $CH_3O \cdot C_6H_4NH_2$  liefern mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure condensirt 17 g o-Methoxy- $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure

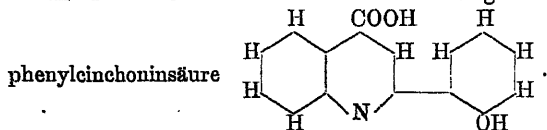


\*A. 249, 105. Unter den gleichen Versuchsbedingungen liefern 50 g p-Anisidin  $CH_3O \cdot C_6H_4NH_2$  18 g p-Methoxy- $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure



A. 249, 99. B. 22, R 23. Aus Salicylaldehyd  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ ,

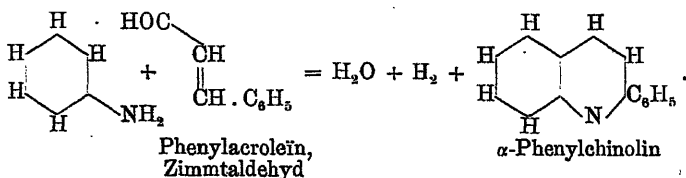
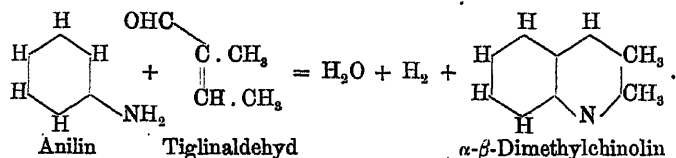
Anilin und Brenztraubensäure in unbefriedigender Ausbeute  $\alpha$ -o-Oxy-



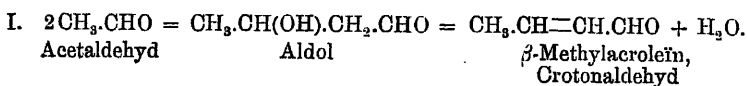
Ein bewährtes Verfahren zur Darstellung von Brenztraubensäure findet sich beschrieben: DÖBNER, \*A. 242, 268.

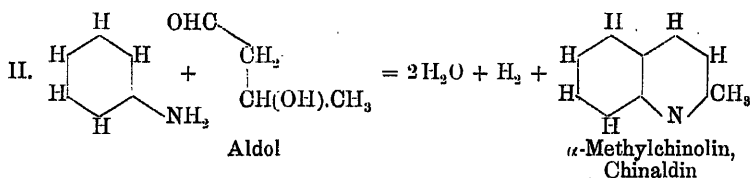
#### 4. Kondensation primärer aromatischer Amine mit Aldehyden — Chinolinsynthese von DÖBNER und v. MILLER.

Ungesättigte Aldehyde aus der Reihe des Acroleins vereinigen sich mit primären aromatischen Aminen zu Chinolinen unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff:

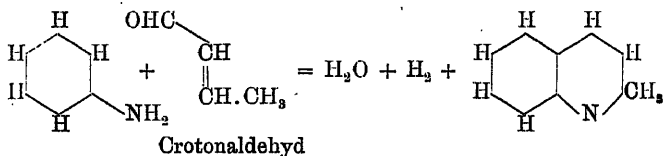


Das Verfahren ist jedoch keineswegs auf die ungesättigten Aldehyde als Ausgangsmaterial beschränkt; es eignen sich vielmehr alle gesättigten Aldehyde, welche vermöge ihrer Struktur sich zu Aldolen oder Acroleinen kondensieren können, also alle Aldehyde von der allgemeinen Formel  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CHO}$ . In diesen Fällen findet ein doppelter Kondensationsprozess statt; je zwei Moleküle des gesättigten Aldehydes vereinigen sich zu einem Aldol- oder Acroleinmolekül und dieses erzeugt mit einem Molekül des Amins den Chinolinkern:

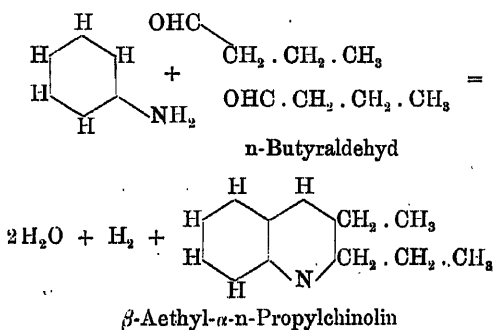




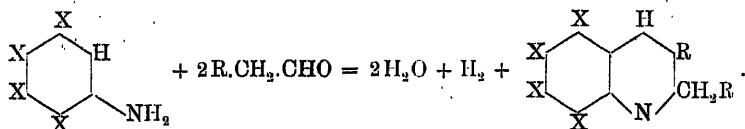
oder:



Fasst man die Vorgänge in eine Gleichung zusammen, so lässt sich beispielsweise die Umsetzung zwischen n-Butyraldehyd und Anilin durch folgendes Schema veranschaulichen:

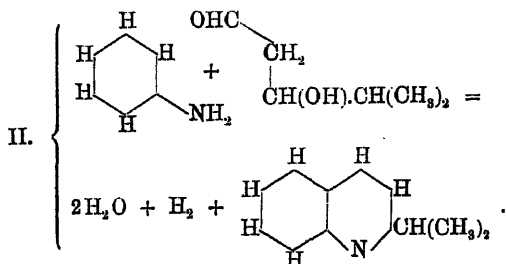
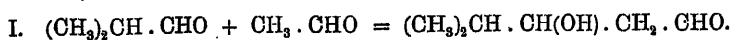


Und allgemein gilt:

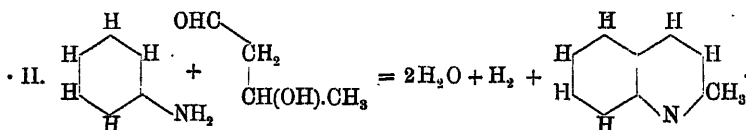
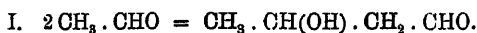


Das grosse Gebiet der Synthese von DÖBNER und v. MILLER wird noch erweitert durch den Umstand, dass auch Gemische zweier verschiedener Aldehyde verwendbar sind, somit zugleich auch die Möglichkeit gegeben ist, selbst solche Aldehyde für die Schliessung des Chinolinringes herbeizuziehen, welche für sich allein unbrauchbar sind, weil ihre Struktur die Vereinigung

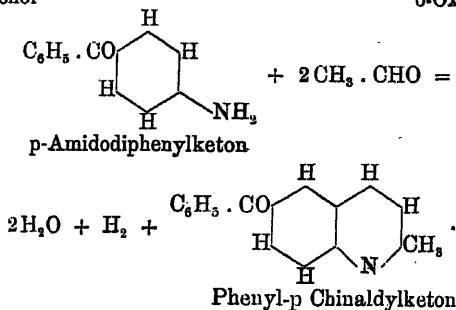
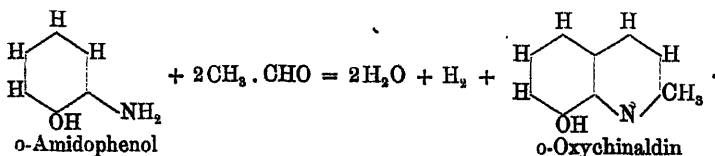
zweier Moleküle zu einem Aldol ausschliesst. So entsteht aus Anilin, Acetaldehyd und Isobutyraldehyd  $\alpha$ -Isopropylchinolin:

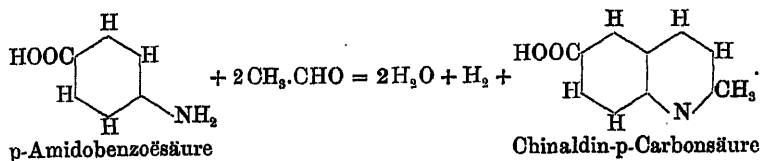


Wie zu erwarten, bildet sich hierbei gleichzeitig in beträchtlicher Menge Chinaldin, das Kondensationsprodukt von Anilin und 2 Mol. Acetaldehyd:

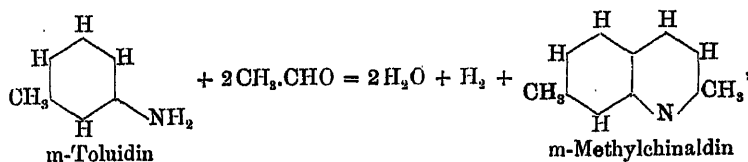


In gleicher Weise, wie das Anilin und seine Homologen reagiren auch die meisten Substitutionsprodukte dieser Basen, z. B. Amidophenole, Amidophenylketone, Amidbenzoesäuren:

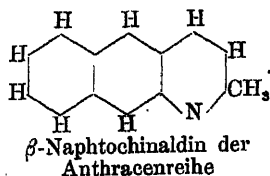
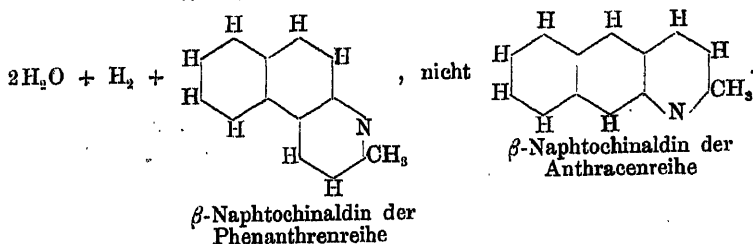
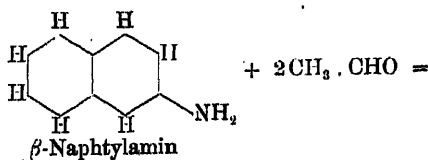
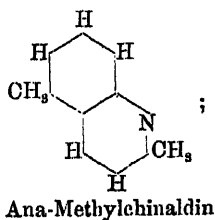




Was die Fälle anbelangt, wo bei der Synthese Isomere auftreten können, nämlich wenn als Ausgangsmaterial meta-substituierte Amine oder  $\beta$ -Naphtylamin verwendet werden, so scheinen regelmässig nur Metaderivate, keine Anaderivate und nur Abkömmlinge der Phenanthrenreihe, keine der Anthracenreihe sich zu bilden.

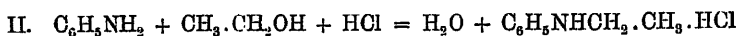


nicht:

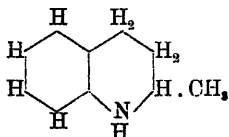


Der bei der Reaktion gebildete Wasserstoff wird zu Reduktionswirkungen verbraucht, welche in den Nebenprodukten

zu Tage treten; in erster Linie wird ein Theil des Aldehydes zum entsprechenden Alkohol reduziert, der dann unter Mitwirkung des in der Reaktionsmasse vorhandenen Chlorwasserstoffes die Amidogruppe des betreffendenamins alkylirt; in zweiter Linie entstehen hydrirte Chinaldine und nicht näher bekannte hochmolekulare Substanzen. Das synthetisch aus Anilin und Acetaldehyd in Gegenwart von rauchender Salzsäure gewonnene Chinaldin enthält beispielsweise als Verunreinigung hauptsächlich Monoäthylanilin, entstanden im Sinne der Gleichungen:



— und daneben Wasserstoffadditionsprodukte des Chinaldins, vornehmlich Tetrahydrochinaldin



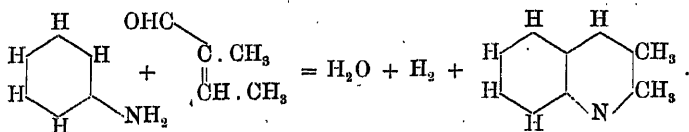
Praktisch wird die Synthese von Chinaldinen in der Art ausgeführt, dass man einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit dem betreffenden Amin und dem doppelten Gewichte rauchender Salzsäure beschickt und zu diesem Gemische die berechnete Menge Aldehyd aus einem Tropftrichter ganz allmählich einfließen lässt; eine erhebliche Selbsterwärmung, welche gewöhnlich bald beginnt, ist durch Kühlung des Kolbens mit Wasser zu beschränken; nach dem Aufhören der freiwilligen Reaktion führt man die Umsetzung durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Die erkaltete Masse verdünnt man mit dem mehrfachen Volum Wasser, filtrirt die harzigen Ausscheidungen ab, fällt die Basen durch Lauge aus, hebt sie ab und kocht sie in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, wodurch die beigemengten sekundären Amine zersetzt werden; nach dem Erkalten wird nochmals filtrirt, die Base wieder durch Lauge abgeschieden und auf einem dem speziellen Falle angepassten Wege gereinigt. Es kommen hierbei vornehmlich in Betracht: Die fraktionirte

Destillation, die Fällung als pyrochromsaures Salz durch Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure oder endlich die Darstellung der schwerlöslichen und meist leicht krystallisirenden pikrinsauren Salze durch Mischen der alkoholischen Lösungen von Base und von Pikrinsäure. Von Wichtigkeit ist, dass die Aldehyde in einer beliebigen, bequem zu handhabenden Verbindungsform verwendet werden können, so der Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  als Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ , der Formaldehyd  $\text{HCHO}$  als Methylal  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ .

Interessant erscheint die Entdeckungsgeschichte der Chinaldinsynthese; DÖBNER und v. MILLER kondensirten im Jahre 1881 in der Absicht, die GRAEBE-SKRAUP'sche Chinolinsynthese zu verallgemeinern durch den Ersatz des Glycerins durch andere mehrwerthige Alkohole, ein Gemisch aus Anilin, Glycol und Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure; die hierbei erhaltene Base erkannten sie bald darauf als  $\alpha$ -Methylechinolin (Chinaldin) und führten den Nachweis, dass dieses noch leichter entsteht, wenn an Stelle von Glycol Acetaldehyd angewandt wird und immer sich bildet, wenn irgendwelche Aldehyd liefernde Substanzen, wie Glycol, Acetal,  $\alpha$ -Milchsäure mit Anilin kondensirt werden. In der Fortsetzung ihrer Untersuchungen klärten sie den Verlauf der Reaktion auf, gaben eine allgemeine Bildungs-gleichung und ermittelten die für die Umsetzung günstigsten Versuchsbedingungen, welche wesentlich von den ursprünglich eingehaltenen abweichen. Aus der Bearbeitung eines speziellen Falles der GRAEBE-SKRAUP'schen Chinolinsynthese entwickelte sich also Schritt für Schritt eine selbständige allgemeine Reaktion, die DÖBNER und v. MILLER'sche Chinaldinsynthese.

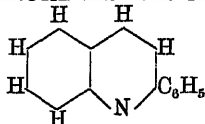
*v. Miller*, B. 18, 3360. *Döhner, v. Miller*, B. 17, 1698. Theorie der Chinaldinsynthese.

*Rohde*, \*B. 20, 1912; 22, 267. Aus Anilin, Tiglinaldehyd und rauchender Salzsäure 40% vom Gewichte des Aldehydes an  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin:

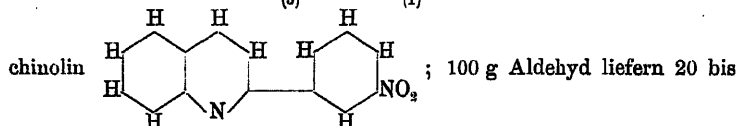


*Döbner, v. Miller*, B. 16, 1664. Aus Anilin  $C_6H_5NH_2$  und Zimmtaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CHO$  beim Kochen mit rauchender Salzsäure

am Rückflusskühler  $\alpha$ -Phenylchinolin

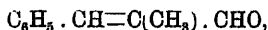
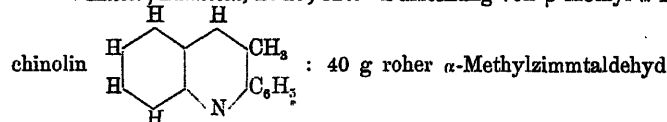


*v. Miller, Kinkelin*, \*B. 18, 1902. Analog aus Anilin  $C_6H_5NH_2$  und m-Nitrozimmtaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CHO$   $\alpha$ -m-Nitrophenyl-



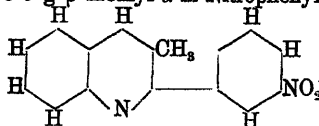
23 g nicht ganz reine Base und als Nebenprodukt etwa 4 g Nitrophenylhydrochinolin  $C_{15}H_{14}N_2O_2$ .

*v. Miller, Kinkelin*, B. 19, 527. Darstellung von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Phenyl-

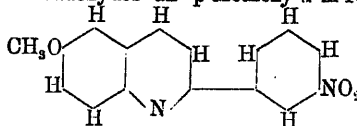


25 g Anilin und 25 g concentrirte Salzsäure werden im offenen Kolben 4 Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt; dann wird die Masse in wenig salzsaurem Alkohol gelöst, durch Wasserzusatz und kräftiges Durchschütteln Harz abgeschieden, die abgessene Lösung mit Natronlauge übersättigt und die ausgefällte Base in Aether aufgenommen. Nach Destillation der vereinigten Aetherauszüge wird der von  $250^\circ$  an übergehende Antheil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit versetzt, aufgeköcht und die Harzmasse abfiltrirt. Die aus dem Filtrate durch Lauge frei gemachte und in Aether aufgenommene Base wird in das schwerlösliche Pikrat verwandelt, daraus nochmals frei gemacht und destillirt, schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt.

\*S. 531. Auf ähnliche Weise erhält man aus 50 g m-Nitro- $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=C(CH_3) \cdot CHO$ , 40 g Anilin und 40 g rauchender Salzsäure 5 g  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -m-Nitrophenylchinolin



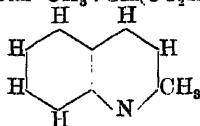
*v. Miller, Kinkelin*, B. 20, 1919. Aus m-Nitrozimmtaldehyd  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CHO$  und p-Anisidin  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  15 %—18 % vom Gewichte des Aldehydes an p-Methoxy- $\alpha$ -m-Nitrophenylchinolin





*Döbner, v. Miller*, B. 14, 2814; 2816. 15, 3075. Aus einem Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure mit irgendwelchen unter diesen Umständen Acetaldehyd liefernden Substanzen, wie Glycol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Acetal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ ,

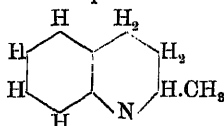
bildet sich Chinaldin



*Döbner, v. Miller*, B. 16, 2465. In guter Ausbeute erhält man Chinaldin  $\text{CH}_3 \cdot \alpha\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$  durch Erwärmen von Anilin und Paraldehyd mit rauchender Salzsäure; auch hierbei kann die Stelle des Paraldehydes vertreten werden durch Glycol  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Acetal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und Milchsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ .

*Döbner, v. Miller*, B. 17, 1698. *Einhorn*, B. 18, 3144. Bei der Synthese des Chinaldins treten als Nebenprodukte auf: Aethylanilin

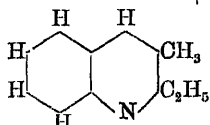
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$ , Tetrahydrochinaldin



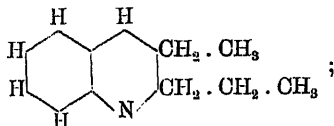
und ein Tetra-

methylchinolin  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ .

*Döbner, v. Miller, Kugler*, B. 17, 1714. Aus Anilin, Propionaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  und rauchender Salzsäure  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylchinolin



S. 1718. *Kahn*, B. 18, 3361. Man mischt 60 g Anilin mit 120 g rauchender Salzsäure und lässt unter guter Kühlung mit Wasser in das Gemisch 100 g n-Butyraldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  eintropfen; später erwärmt man noch 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, verdünnt den Kolbeninhalt dann mit viel Wasser, filtriert, fällt aus dem Filtrat mit Natronlauge die freie Base, nimmt sie in Aether auf, trocknet diese Lösung und unterwirft sie der fraktionirten Destillation; zwischen  $230^\circ$ — $250^\circ$  geht das als Nebenprodukt entstandene n-Butylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  über, zwischen  $280^\circ$ — $300^\circ$  das rohe  $\beta$ -Aethyl- $\alpha$ -n-Propylchinolin

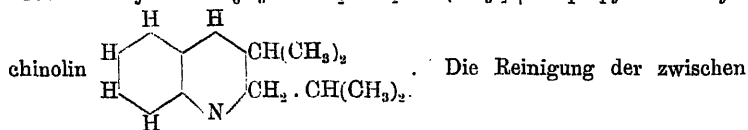


die letztere Fraktion wird in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit gekocht, die ölige Ausscheidung entfernt, und die aus der klaren Lösung durch Lauge ausgefällte Base nochmals destillirt.

B. 18, 3372. Isobutyraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$  erzeugt, entsprechend der Regel von *Döbner* und *v. Miller*, mit Anilin kein Chinolinderivat.

*Spady*, B. 17, 1718; 18, 3373. Aus Anilin und Isovaleraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$

neben Isoamylanilin  $C_6H_5NHCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$   $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -Isobutyl-

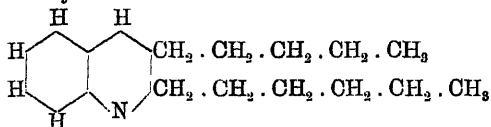


292°—296° übergehenden Rohbase wird durch Ueberführung in das pikrinsaure Salz bewerkstelligt; Isoamylanilinpikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich, das Chinolinderivat dagegen fast unlöslich.

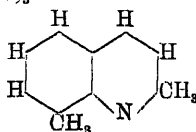
B. 17, 1719. Analog aus Anilin und Oenanthol



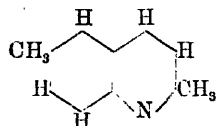
$\beta$ -n-Amyl- $\alpha$ -n-Hexylchinolin



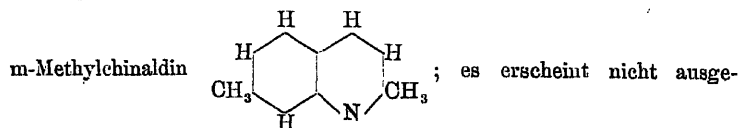
Döbner, v. Miller, B. 16, 2469. Aus o-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$  <sup>(2)</sup> und Paraldehyd  $(CH_3CHO)_3$  <sup>(1)</sup> mit rauchender Salzsäure o-Methylchinaldin

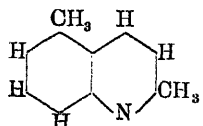


S. 2470. Analog aus p-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$  <sup>(4)</sup> p-Methylchinaldin <sup>(1)</sup>

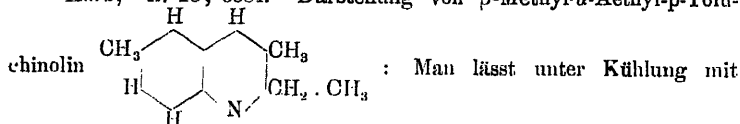


und (S. 2471) aus m-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$  <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>



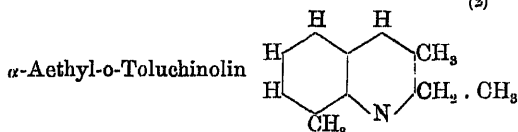
schlossen, dass sich auch ana-Methylchinaldin  unter dem Reaktionsprodukt befindet.

Harz, \*B. 18, 3384. Darstellung von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethyl-p-Tolu-

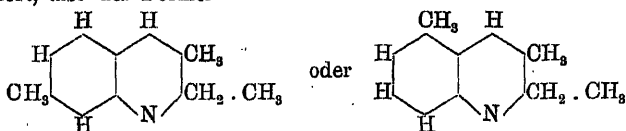


Wasser zu einem Gemische von 50 g p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und 90 g rauchender Salzsäure 60 g Propionaldehyd eintropfen und erhitzt zum Schlusse noch kurze Zeit auf dem Wasserbade; aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsprodukt fällt man die Rohbase durch Natronlauge aus, kocht die Lösung derselben in schwacher Salzsäure unter Zusatz von Kaliumnitrit behufs Zersetzung von p-Toluidin und Hydrobasen, macht dann wiederum alkalisch, nimmt die ausgefällte Base in Aether auf, trocknet diese Lösung und unterwirft sie der fraktionirten Destillation; die zwischen  $280^\circ - 290^\circ$  übergehende Fraktion (32 g) erstarrt bald und wird durch Umkrystallisiren aus Petroläther vollends gereinigt.

\*S. 3400. Analog aus 44 g o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  9 g  $\beta$ -Methyl-



\*S. 3898. Auf gleiche Weise aus m-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (20 g) 6 g eines  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethyl-Toluchinolins, von dem nachgewiesen ist, dass es einheitlich ist, nicht aber, ob es der Meta- oder der Anareihe angehört, also der Formel

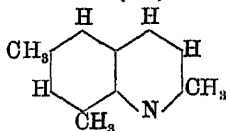


entspricht.

Berend, B. 17, 658. Merz, B. 17, 1158. Vorläufige Angaben über ein aus o-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ , Paraldehyd und Salzsäure gewonnenes

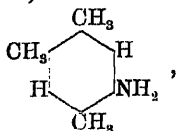
Dimethylchinaldin  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_9\text{H}_4\text{N}$ .

Panajotow, \*B. 20, 32. Zu einem erkalteten Gemisch aus 50 g a-m-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  und 125 g rauchender Salzsäure giebt man 75 g Paraldehyd, erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt hierauf mit zwei Litern Wasser, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und treibt die Basen mit Wasserdampf über; das krystallinisch erstarrende Destillat wird getrocknet und fraktionirt destillirt, wobei zwischen  $260^\circ - 270^\circ$  nahezu reines (1.3)-Dimethylchinaldin



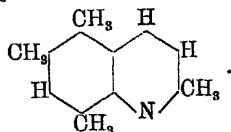
übergeht; die Ausbeute beträgt 30 g.

Döhner, v. Miller, B. 17, 1710. Aus Pseudocumidin

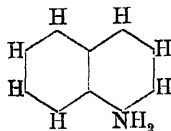


372 Synthesen durch Abspaltung von Wasser und Wasserstoff.

Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$  und Salzsäure (1.3.4)-Trimethylehinaldin

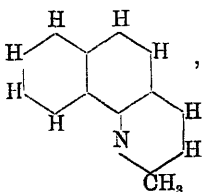


S. 1711. Aus  $\alpha$ -Naphtylamin

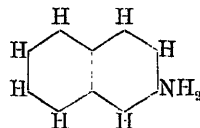


und Paraldehyd

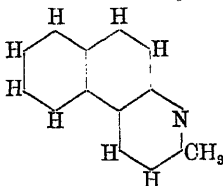
$\alpha$ -Naphtochinaldin



, aus  $\beta$ -Naptylamin



$\beta$ -Naphtochinaldin

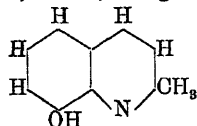


; hierbei liefern nach —

Seitz, \*B. 22, 254, 100 g  $\beta$ -Naphtylamin 70 g  $\beta$ -Naphtochinaldin.

*Döhner, v. Miller, \*B. 17, 1705.* Man erwärmt eine Mischung aus 200 g salzsaurem o-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , 200 g Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$  und 150 g rauchender Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser, filtriert, sättigt das Filtrat mit Soda

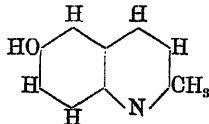
und destilliert das o-Oxychinaldin



mit Wasserdampf;

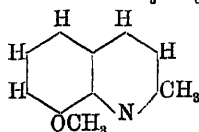
Ausbeute: 24% der berechneten Menge.

S. 1708. Weniger gut ist die Ausbeute an p-Oxychinaldin

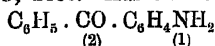


aus p-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

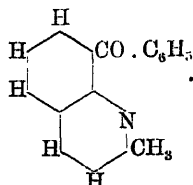
S. 1707. Analog aus o-Anisidin  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  o-Methoxychinaldin



Geigy, Königs, B. 18, 2406. Aus o-Amidobenzophenon

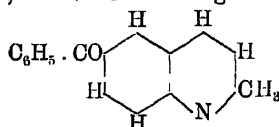


und Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$  o-Phenylchinaldylketon



Döbner, Hinz, \*A. 242, 322. B. 21, R 15. Darstellung von

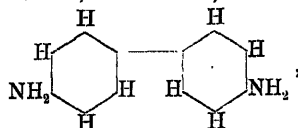
p-Phenylchinaldylketon (p-Benzoylchinaldin)



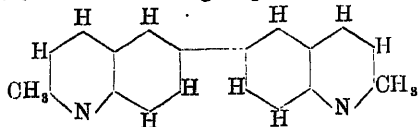
aus p-Amidobenzophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , Paraldehyd und Salzsäure;  
50 g p-Amidobenzophenon liefern 7–8 g reines p-Phenylchinaldylketon.

(4)                      (1)

Döbner, Hinz, \*A. 242, 326. B. 21, R 15. Aus Benzidin



Paraldehyd und Salzsäure in sehr geringer Ausbeute p-Dichinaldyl

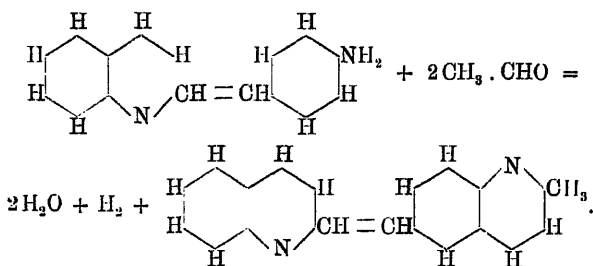


Gattermann, Wichmann, B. 22, 227. Nachweis, dass das Aldehyd-  
blau am besten aus Rosanilin  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CHO}$  mit Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$

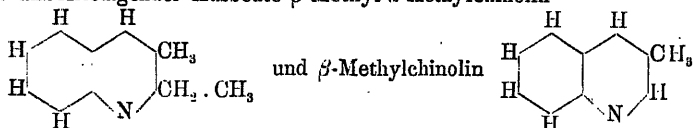
(4)                      (1)

und Salzsäure nach der Synthese von Döbner-v. Miller dargestellt wird  
und höchst wahrscheinlich als das dem Fuchsin analoge Trichinaldyl-  
carbinolchlorhydrat  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3\text{CCl}$  aufzufassen ist.

Bulach, B. 22, 289. Aus p-Amidobenzylidenchinaldin und Par-  
aldehyd mit rauchender Salzsäure bei  $150^\circ$  Äthylenchinolinchinaldin:

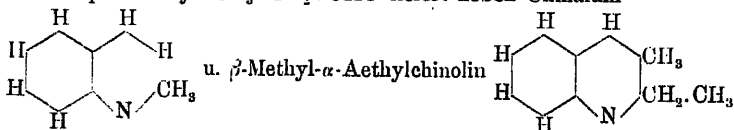


v. Miller, Kinkelin, B. 20, 1916. Aus Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  und einem Gemische von Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  und Propionaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  in unbefriedigender Ausbeute  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylchinolin

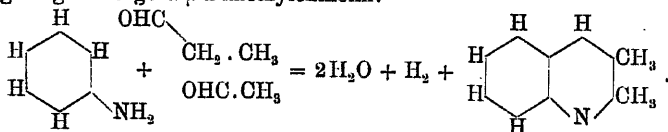


S. 1918. Bei Verwendung von Formaldehyd  $\text{HCHO}$  an Stelle von Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  wird das Ergebniss noch schlechter.

Rohde, B. 20, 1914. Eine Mischung von Anilin, Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  und Propionaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  liefert neben Chinaldin

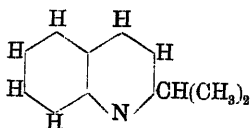
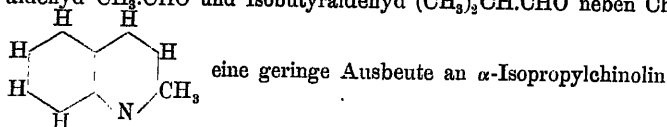


in geringer Menge  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin:

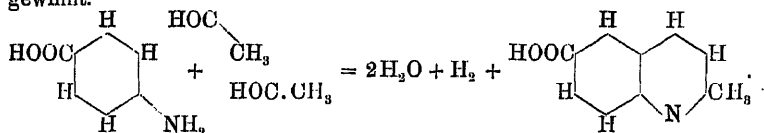


v. Miller, Kinkelin, B. 20, 1935. Bei der Kondensation von Anilin mit Methylal  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  und Isobutyraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$  entsteht neben Spuren einer Base der Indolreihe ein Dimethylchinolin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ .

v. Miller, B. 20, 1908. Aus Anilin mit einem Gemische von Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  und Isobutyraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$  neben Chinaldin



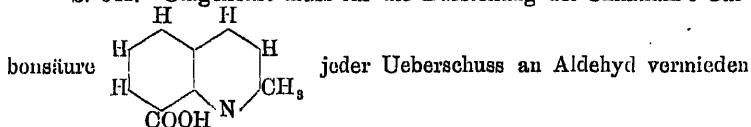
*Döbner, v. Miller*, \*B. 17, 939. Man versetzt ein Gemisch aus 100 g salzsaure p-Amidobenzoësäure und 100 g rauchender Salzsäure mit 80 g Paraldehyd und erwärmt nach Beendigung der freiwilligen Erhitzung noch zwei Stunden auf dem Wasserbade; dann verdünnt man mit Wasser, filtriert und dampft zum Syrup ein. Die allmählich auskrystallisierende salzsaure Chinaldin-p-Carbonsäure verrührt man mit rauchender Salzsäure und saugt sie unter Deckung mit rauchender Salzsäure ab; man erhält etwa 30 % der angewandten salzsauren p-Amidobenzoësäure an salzsaure Chinaldin-p-Carbonsäure, aus welcher man durch Lösen in Wasser und Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat die freie Säure in Krystallen gewinnt.



\*S. 941. In gleicher Ausbeute liefert m-Amidobenzoësäure  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$   
 (3) (1)

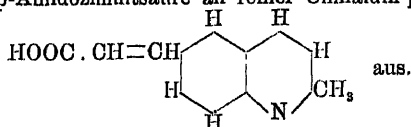
Chinaldin-m-Carbonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COOH}$ , wenn eine weit grössere Menge Paraldehyd und Salzsäure als im vorhergehenden Falle angewandt wird.

\*S. 942. Umgekehrt muss für die Darstellung der Chinaldin-o-Car-

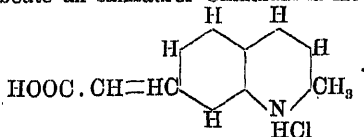


25 g salzsaure Anthranilsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , 30 g rauchende Salzsäure und 15 g Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$  liefern 3,5—4 g salzsaure Chinaldin-o-Carbonsäure.

*v. Miller, Kinkel*, \*B. 18, 3235. Man erwärmt 50 g salzsaure p-Amidozimmtsäure  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , 40 g Paraldehyd und 50 g rauchende Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt hierauf mit Wasser, filtriert und dampft das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein; beim Erkalten krystallisiert etwa  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte der salzsauren p-Amidozimmtsäure an reiner Chinaldin-p-Acrylsäure

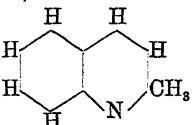


*Eckhardt*, \*B. 22, 272. Auf ähnliche Weise erhält man aus m-Amidozimmtsäurechlorhydrat  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  60 % der theoretischen Ausbeute an salzsaure Chinaldin-m-Acrylsäure

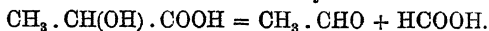


Im Anhang mögen noch einige vereinzelte Reaktionen Erwähnung finden, welche in naher Beziehung zu der DÖBNER-v. MILLER'schen Chinaldinsynthese stehen.

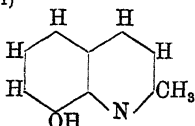
*Wallach, Wüsten, B. 16, 2007.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin, Milchsäure, Nitrobenzol und Schwefelsäure entsteht in guter

Ausbeute Chinaldin ; diese Base bildet sich auch in

erheblicher Menge durch Kondensation von Anilin und Milchsäure mit Chlorzink ohne Zusatz eines Oxydationsmittels; die Reaktion erklärt sich durch den Zerfall der Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure:

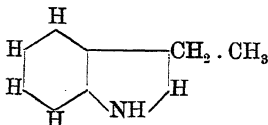


S. 2010. In gleicher Weise liefert ein Gemisch gleicher Theile o-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  <sup>(2)</sup> und o-Nitrophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  <sup>(1)</sup> mit

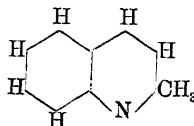
Milchsäure o-Oxychinaldin 

*Schultz, B. 16, 2600,* empfiehlt für die technische Darstellung von Chinaldinen, zuerst durch Stehenlassen einer Mischung von salzsaurem Anilin oder dessen Homologen und Aldehyd in wässriger Lösung bei Zimmerwärme salzsaure Salze nicht näher bekannter fester amorpher Basen zu erzeugen und diese dann durch Schmelzen mit Chlorzink in Chinaldine überzuführen. Amorphe Basen beobachteten auch *Döbner* und *v. Miller* (B. 17, 1698), wenn ihr Kondensationsverfahren in der Kälte ausgeführt wird; sie sprechen diese Körper als Zwischenprodukte der Chinaldinsynthese an, welche beim Erwärmen sogleich in Chinaldine übergehen; dieser Vermuthung widerspricht *Schultz* (B. 17, 1965) und bestreitet die Verwandlung der amorphen Basen in Chinaldine durch Kochen mit Salzsäure.

*Pictet, Duparc, B. 20, 3416.* Durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Milchsäure entstehen (nicht basisches)  $\beta$ -Aethylindol

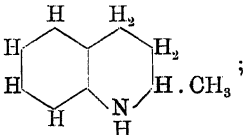


und eine Reihe sekundärer und tertiärer Basen, worunter Chinaldin



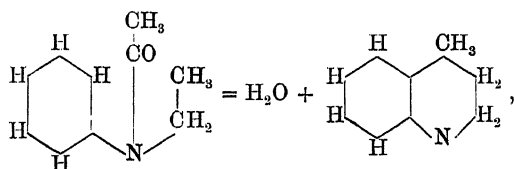


und höchst wahrscheinlich Tetrahydrochinaldin

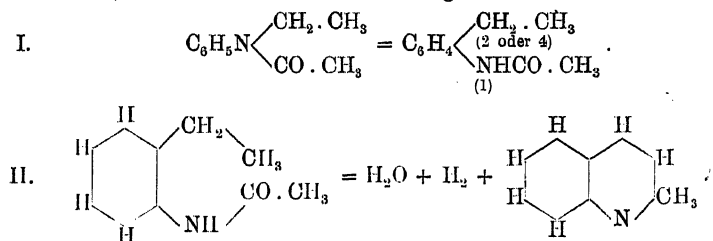


für die Bildung des  $\beta$ -Aethylindols wird folgende Gleichung gegeben:  
 $C_6H_5NH_2 + 2CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH = C_2H_5 \cdot C_8H_5NH + 2CO_2 + 2H_2O + 2H_2$ .  
 500 g Milchsäure liefern 55 g  $\beta$ -Aethylindol und 20 g Chinaldin.

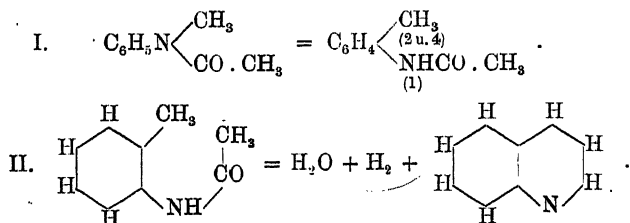
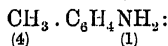
*Pictet, Bunsen*, B. 22, 1847. Beim Erhitzen von Aethylacetanilid erhält man nicht Dihydrolepidin nach der Gleichung



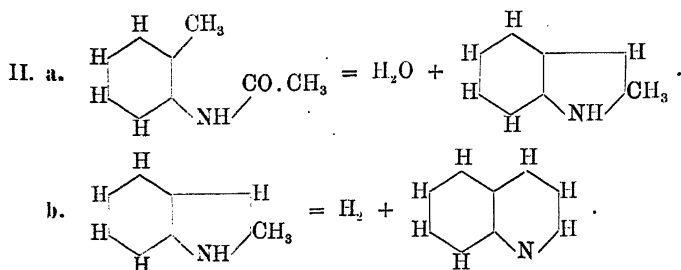
sondern Chinaldin, dessen Entstehung darauf beruht, dass durch molekulare Umlagerung des Aethylacetanilides o- und p-Acetyläthylbenzol sich bildet, wovon das Orthoderivat sich sogleich zu Chinaldin condensirt:



*Pictet, Fierz*, B. 23, 1903. Analog bildet sich aus Methylacetanilid beim Erhitzen mit Chlorzink auf 290° Chinolin neben p-Toluidin



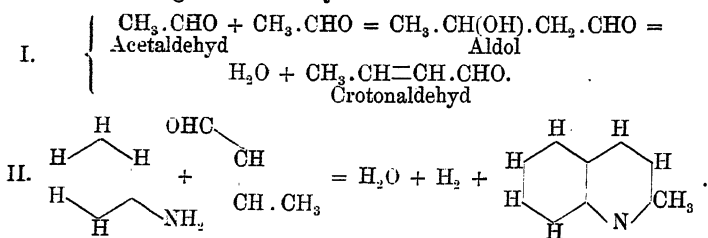
Möglicherweise entsteht ursprünglich durch Kondensation des o-Acetylids  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol), welches nachweislich beim Schmelzen mit Chlorzink sich in Chinolin verwandelt; die obige Gleichung II. wäre dann aufzulösen in:



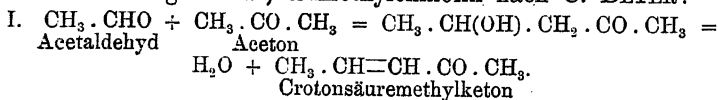
### 5. Kondensation von primären aromatischen Aminen mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden — Synthese alkylirter Chinoline von C. BEYER.

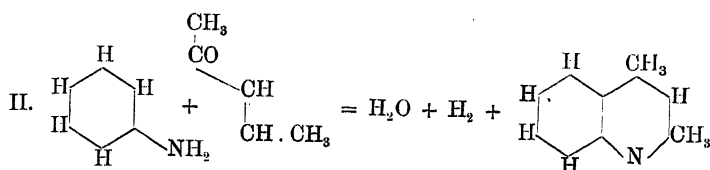
Die Alkylchinolinsynthesen von DÖBNER-v. MILLER und von C. BEYER gründen sich auf nahe verwandte Umsetzungen. Unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff kondensieren sich dort ungesättigte Aldehyde, hier ungesättigte Ketone mit primären aromatischen Aminen; in beiden Fällen bilden meistens nicht die genannten ungesättigten Verbindungen in fertigem Zustande das Ausgangsmaterial, sondern man erzeugt sie im Verlaufe des Prozesses durch die Aldolkondensation zwischen einem Molekül Aldehyd und einem Molekül Keton bzw. zwischen 2 Mol. Aldehyd. Zur Veranschaulichung des Zusammenhanges der beiden Methoden mögen nachstehende Beispiele dienen.

#### a. Bildung von $\alpha$ -Methylchinolin nach DÖBNER-v. MILLER:



#### b. Bildung von $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin nach C. BEYER:



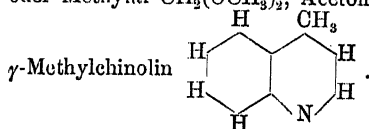


Bezüglich der Bildung von Isomeren und der Reinigung der Rohprodukte gelten für beide Synthesen die nämlichen Regeln. In der praktischen Ausführung besteht nur insofern ein Unterschied, als es erfahrungsgemäss bei der BEYER'schen Reaktion vorthellhaft ist, die beiden Phasen des Prozesses, die Aldolbildung und die Chinolinringschliessung nacheinander zu bewerkstelligen. Zuerst wird das Gemisch gleichmolekularer Mengen von Aldehyd und Keton unter Kühlung durch eine Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann nach längerem Stehen, während dessen die Aldolkondensation vor sich geht, zu einem Brei aus rauchender Salzsäure und dem salzsauren Amin gegeben; mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bewirkt die Chinolinbildung.

Das Verfahren, entdeckt von C. BEYER im Jahre 1885, liefert häufig gute Ausbeuten und ist eine werthvolle Darstellungsmethode.

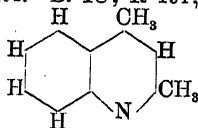
*Beyer, J. pr. 33, 395. B. 20, 1767. Allgemeines über das Verfahren.*

*Beyer, J. pr. 32, 127. B. 18, R 559. Aus Formaldehyd HCHO oder Methylal CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Aceton CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> und Anilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>*



*Beyer, \*J. pr. 31, 48; 33, 401. B. 18, R 191; 19, R 344. Dar-*

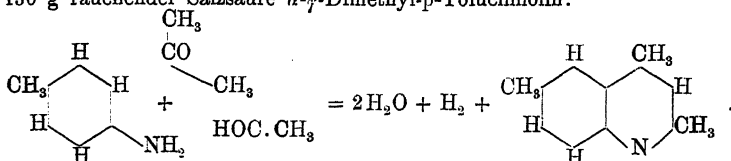
stellung von  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin



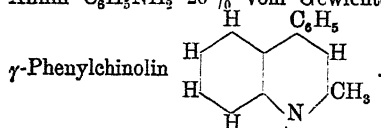
Gemisch aus 120 g Paraldehyd (CH<sub>3</sub>.CHO)<sub>3</sub> und 200 g Aceton CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> (Siedep. 56°—58°) mit trockenem Salzsäuregas und giebt nach 1—2 tägigem Stehen ein Gemenge von 200 g Anilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> und 400 g rauchender Salzsäure hinzu. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt man die Masse einige Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt hierauf mit Wasser, treibt durch einen Dampfstrom Kondensationsprodukte des Acetons ab, macht mit Natronlauge alkalisch und destillirt jetzt mit Wasserdampf die Basen über. Das Basengemisch löst man in Alkohol und setzt alkoholische Pikrinsäure zu, solange ein Niederschlag entsteht,

welchen man absaugt und mit Alkohol deckt. Durch Zersetzung des Pikrates mit heisser Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf erhält man in guter Ausbeute  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin.

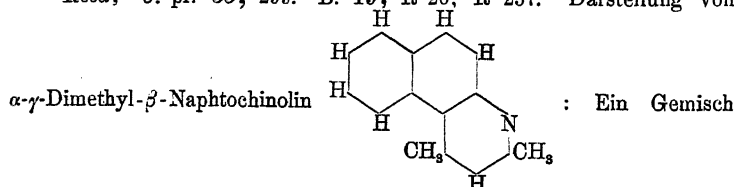
*Pfitzinger*, J. pr. 32, 240; \*38, 40. B. 18, R 559; 21, R 573. Auf gleiche Weise aus 30 g Paraldehyd, 40 g Aceton, 50 g p-Toluidin und 130 g rauchender Salzsäure  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl-p-Toluchinolin:



*Beyer*, J. pr. 33, 420. B. 19, R 345. *Königs, Nef*, B. 19, 2428. Analog aus Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ , Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  20% vom Gewichte des Acetophenons an  $\alpha$ -Methyl-

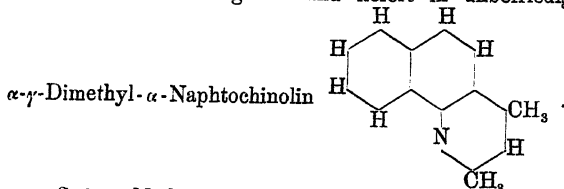


*Reed*, \*J. pr. 35, 299. B. 19, R 26; R 257. Darstellung von

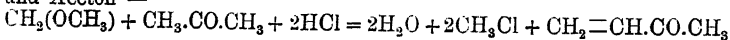


aus 1 Thl. Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$  und 2 Thln. Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  sättigt man in einem von einer Kältemischung umgebenen Cylinder mit Chlorwasserstoff, gibt es nach mehrstündigem Stehen zu einem Brei, erhalten durch Zusammenrühren von  $1\frac{1}{4}$  Thl.  $\beta$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \beta\text{-NH}_2$  und  $2\frac{1}{2}$  Thln. rauchender Salzsäure, und erwärmt das Ganze 4—5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten übersättigt man den Kolbeninhalt mit concentrirter Natronlauge, schüttelt die Basen mit viel Aether aus und stellt die ätherische Lösung in eine Kältemischung, wodurch das Chinolinderivat sich grösstentheils krystallisiert abscheidet und abgesaugt werden kann. Den Rest gewinnt man durch Versetzen der Mutterlauge mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in Form des als schwerlösliches, sandiges Pulver ausfallenden Pikrates.

J. pr. 35, 312. Unter denselben Bedingungen setzt sich  $\alpha$ -Naphthylamin nur unvollständig um und liefert in unbefriedigender Ausbeute

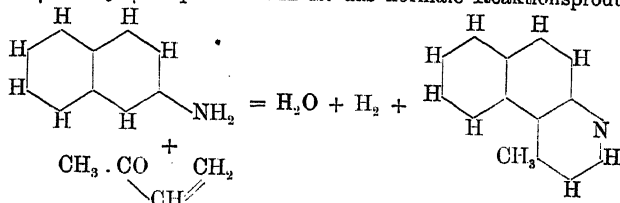


S. 314. Metylenacetone, das Kondensationsprodukt zwischen Methylal und Aceton —

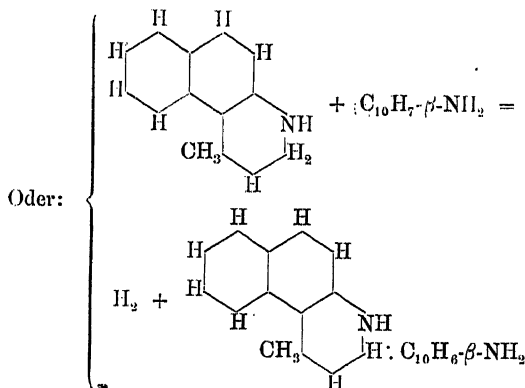
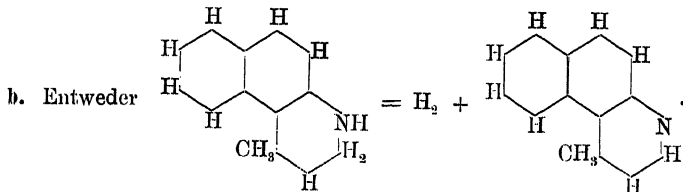
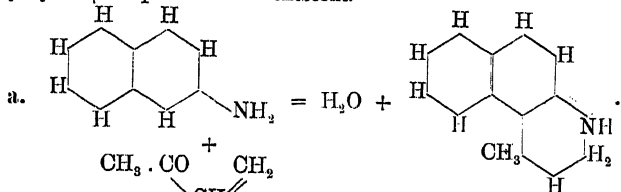


— erzeugt mit  $\beta$ -Naphtylamin nebeneinander zwei Basen,  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Naphtochinolin und  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Amidonaphtylhydro- $\beta$ -Naphtochinolin, wozu als dritte in Folge des im Kondensationsgemische auftretenden Form-aldehydes  $\beta$ -Naphtacridin kommt.

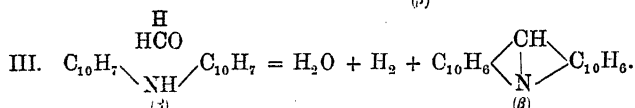
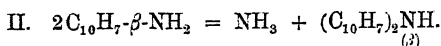
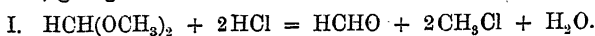
I.  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Naphtochinolin ist das normale Reaktionsprodukt:



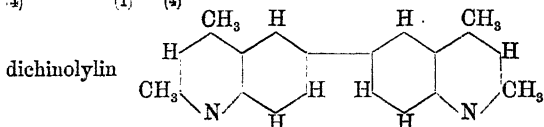
II. Die Bildung von  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Amidonaphtylhydro-Naphtochinolin erklärt sich durch folgende Vorgänge: Zuerst entsteht  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Hydro-naphtochinolin; dieses spaltet theilweise Wasserstoff ab und geht in  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Naphtochinolin über, theilweise aber tauscht es auch ein Wasserstoffatom gegen Amidonaphtyl aus, so dass ein  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Amidonaphtylhydro- $\beta$ -Naphtochinolin entsteht.



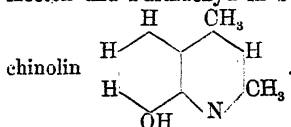
III. Das  $\beta$ -Naphtracridin entsteht wohl in der Art, dass durch die Einwirkung von Chlormethyl  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf  $\beta$ -Naphtylamin  $\beta$ -Dinaphtylamin  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{NH}$  sich bildet (*Landshoff*, B. 11, 638); ferner ist anzunehmen, dass in dem Kondensationsgemisch Formaldehyd vorhanden ist; diese beiden Substanzen,  $\beta$ -Dinaphtylamin und Formaldehyd können sich unter Austritt von Wasser und Wasserstoff zu  $\beta$ -Naphtracridin vereinigen, eine Annahme, die dadurch eine weitere Stütze findet, dass thatsächlich der Versuch, in Abwesenheit von Aceton aus Methylal,  $\beta$ -Naphtylamin und rauchender Salzsäure  $\beta$ -Naphtracridin im Sinne der folgenden Gleichungen darzustellen, gelingt:



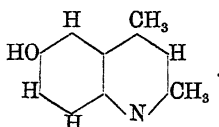
*Schestopal*, \*B. 20, 2507. Aus Paraldehyd, Aceton und Benzidin  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{.C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  30% des angewandten Benzidins an Tetramethyl-



*Engler, Bauer*, \*B. 22, 212. Aus o-Amidophenol  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ , Aceton und Paraldehyd in befriedigender Ausbeute o-Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl-



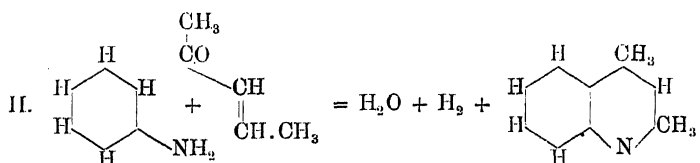
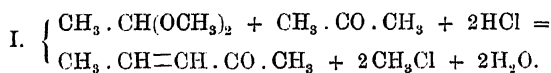
S. 215. Ebenso leicht liefert ein Gemisch aus Aceton und Paraldehyd mit p-Amidophenol  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$  p-Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin



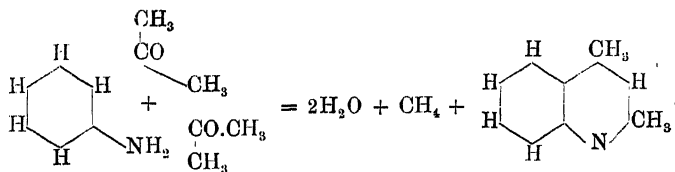
Während BEYER mit der Ausarbeitung des von ihm aufgefundenen synthetischen Verfahrens beschäftigt war, erschienen Mittheilungen von ENGLER, welche damit im Widerspruch zu stehen schienen, da ENGLER aus Aminen und Ketonen die nämlichen Chinolinderivate erhalten hatte, wie BEYER aus Aminen und einem Gemische von Aldehyden und

Ketonen. Die beiderseitige Weiterführung der Untersuchungen führte zu einer völligen Aufklärung des Sachverhaltes und Entdeckung einer neuen Bildungsweise alkylirter Chinoline.

Reine Ketone erzeugen unter den Versuchsbedingungen der BEYER'schen Methode mit Aminen keine Chinoline; gewöhnliches Aceton thut dies deswegen, weil es einen Aldehyd liefernden Körper, das Methylacetal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , als Beimengung enthält. Die Bildung von  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin aus rohem Aceton und Anilin entspricht hiernach folgenden Gleichungen:



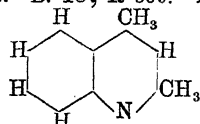
In höherer Temperatur unter Druck entstehen auch aus reinen Methylketonen und salzsauren Salzen von Aminen alkylirte Chinoline; die veränderten Versuchsbedingungen haben einen anderen Verlauf der Umsetzung zur Folge; die Ringschliessung tritt ein unter Abspaltung von Wasser und Methan:



Diese von ENGLER im Jahre 1886 aufgefundene Bildungsweise hat ein hohes theoretisches Interesse, kann sich aber an praktischer Verwerthbarkeit mit der von BEYER nicht messen, weil nicht bloß das Arbeiten unter hohem Druck, verbunden mit der Entwicklung des gasförmigen Methans, welches von Zeit zu Zeit abgelassen werden muss, unbequem ist, sondern weil auch die Ausbeuten meist gering sind.

Beyer, J. pr. 32, 125; 489. 33, 395. B. 18, R 559. Nachweis,

dass die Bildung von  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin



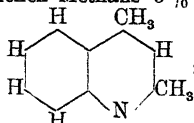
aus Ani-

lin, Aceton und Salzsäure auf dem Wasserbade davon herrührt, dass das gewöhnliche Aceton einen Körper als Beimengung enthält, welcher unter diesen Umständen Acetaldehyd liefert, womit die Reaktion auf die Beyer'sche Chinolinsynthese zurückgeführt ist.

Engler, *Riehm*. A. 238, 1. B. 20, R 263. Salzsaurer Salze primärer aromatischer Amine setzen sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur mit Methylketonen  $R \cdot CO \cdot CH_3$  in der Art um, dass 1 Mol. des Amins mit 2 Mol. des Ketons sich zu einem alkylirten Chinolin vereinigt unter Abspaltung von Wasser und Methan.

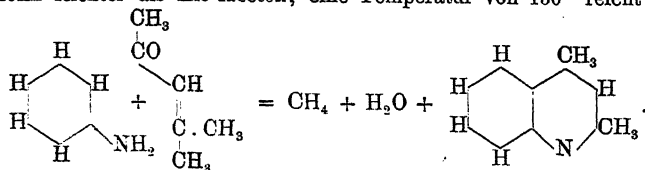
A. 238, 4. B. 18, 2245. 20, R 263. Aus salzsaurem Anilin und Aceton bei 3 tägigem Erhitzen im Rohr auf  $170^\circ$ – $180^\circ$  und zeitweiligem Ablassen des entstandenen Methans 3% der theoretischen Ausbeute an

$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin



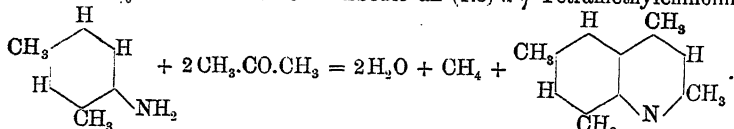
; Acetanilid  $C_6H_5NHCO \cdot CH_3$

liefert unter den gleichen Bedingungen 8% der berechneten Menge an  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin. Mit Mesityloxyd erfolgt die Bildung von Dimethylchinolin leichter als mit Aceton; eine Temperatur von  $130^\circ$  reicht aus:

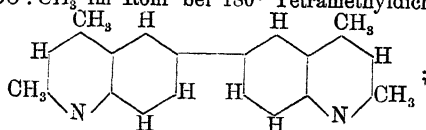


A. 238, 15. B. 18, 2248. Aus salzsaurem Anilin  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$  und Acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  sehr geringe Mengen eines Chinolin-derivates.

Lerin, *Riehm*, B. 19, 1394. Aus m-Xylidin  $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$  und Aceton 30% der theoretischen Ausbeute an (1.3)- $\alpha$ - $\gamma$ -Tetramethylchinolin



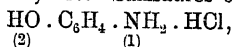
Schestopal, B. 20, 2506. Aus Benzidin  $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$  und Aceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  im Rohr bei  $180^\circ$  Tetramethyldichinolylin





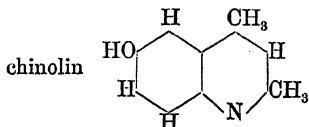
löst sich weit leichter nach *Beyer's* Verfahren aus Benzidin, Paraldehyd und Aceton darstellen.

*Engler, Bauer*, \*B. 22, 210. Salzsaurer o-Amidophenol

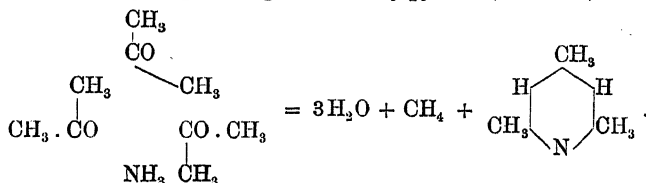


mit Aceton im Rohr auf  $170^\circ$ — $180^\circ$  erhitzt, liefert etwa 20% seines Gewichtes an o-Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin.

\*S. 213. In gleicher Ausbeute entsteht unter denselben Umständen aus salzsaurer p-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  p-Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl-



*Engler, Riehm*, A. 238, 17. B. 20, R 263. Wenn Aceton mit Chlorammonium drei Tage lang im Rohr auf  $265^\circ$ — $270^\circ$  erhitzt wird, so entsteht in sehr geringer Menge s-Trimethylpyridin (s-Collidin):

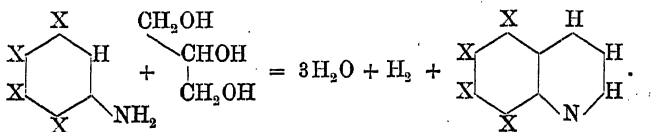


Die gleiche Kondensation geht schon bei  $100^\circ$ — $130^\circ$  mit besserer Ausbeute vor sich, wenn man das Chlorammonium durch Harnstoff ersetzt, welcher eine sehr geeignete Quelle von Ammoniak unter diesen Umständen ist.

*Engler, Riehm*, A. 238, 27. *Engler, Heine*, B. 6, 638. Beim Durchleiten von Ammoniakgas durch siedendes, mit Phosphorpentoxyd vermishtes Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entsteht Acetophenin  $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}$  = Triphenylpyridin ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub> $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ .

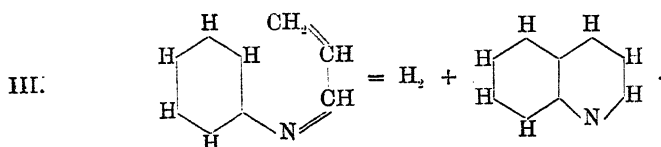
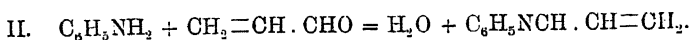
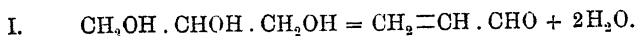
## 6. Kondensation primärer aromatischer Amine mit Glycerin — Chinolinsynthese von GRÄBE-SKRAUP.

Primäre aromatische Amine kondensieren sich mit Glycerin im Sinne der allgemeinen Gleichung:



Wahrscheinlich ist der Vorgang so aufzufassen, dass zunächst unter dem Einfluss der als Kondensationsmittel An-

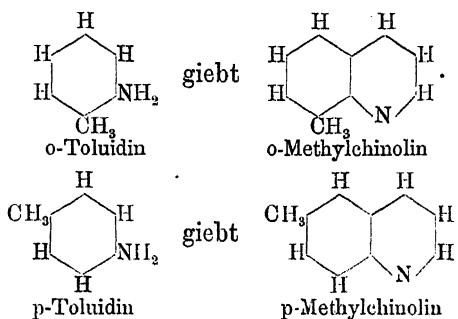
wendung findenden Schwefelsäure das Glycerin in Acrolein übergeht, welches mit dem Amin zu Acroleinamin zusammentritt; aus diesem spaltet sich dann Wasserstoff ab unter Schliessung des Chinolinringes. Hiernach verläuft beispielsweise die Bildung von Chinolin aus Anilin und Glycerin folgendermassen:



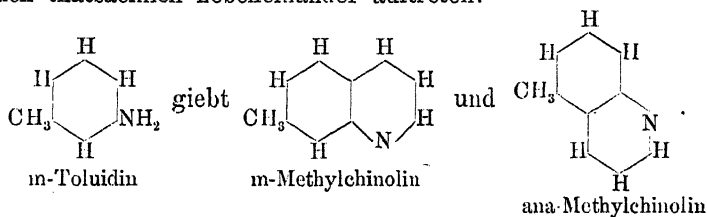
Die Ausbeute wird beträchtlich erhöht, wenn der abgespaltene Wasserstoff, durch dessen reduzierende Wirkung Nebenprodukte erzeugt werden, mittels eines der Reaktionsmasse zugesetzten Oxydationsmittels unschädlich gemacht wird. Zu diesem Zwecke eignen sich Nitrokörper am besten, und zwar ist es nicht nöthig, jeweils das dem Amin entsprechende Nitroderivat anzuwenden, sondern es genügt die Zugabe von Nitrobenzol, Nitrophenol oder Pikrinsäure, ein Umstand, welcher praktisch sehr in's Gewicht fällt, da andernfalls häufig die Nitrokörper schwer zu beschaffen wären. Die Nitrogruppe wird nämlich nicht oder nur ganz nebenbei in die Amidogruppe verwandelt, es entstehen also nicht die den Nitrokörpern entsprechenden Amine, wesshalb die zugesetzten Nitrokörper sich an der Kondensation nicht betheiligen und nur als Oxydationsmittel wirken können. In einigen wenigen Fällen werden nennenswerthe Mengen Nitroderivat in Amidderivat übergeführt und sogar aus einem Gemische von Nitrokörpern, Glycerin und Schwefelsäure ohne Amin Chinoline erzeugt.

In Betreff der Struktur der gewonnenen Chinoline gelten folgende Regeln:

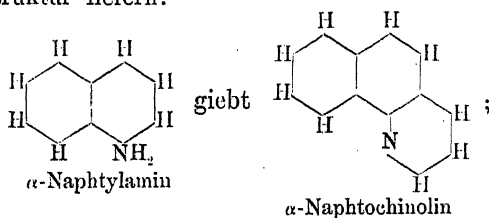
Die Stellung der Substituenten ist eindeutig bestimmt, wenn man von ortho- oder parasubstituirten Aminen der Anilinreihe ausgeht;



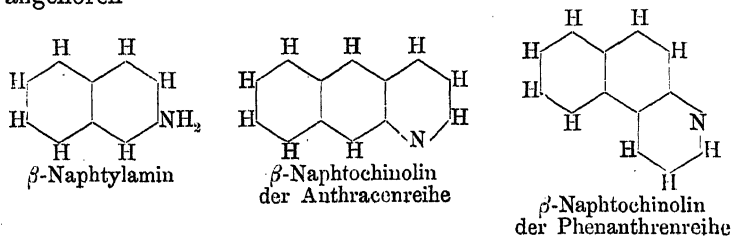
Metaderivate dagegen lassen zwei verschiedene Chinoline — meta- und anasubstituierte — voraussehen, welche häufig auch thatsächlich nebeneinander auftreten:



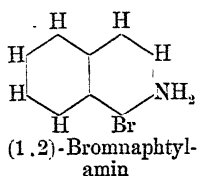
$\alpha$ -Naphthylamine können nur Chinoline von phenanthren-artiger Struktur liefern:



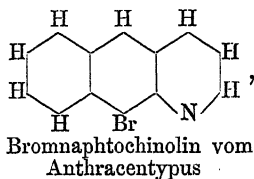
von den bei  $\beta$ -Naphthylaminen zu erwartenden zwei Isomeren, deren Ringe der Anthracenreihe bzw. der Phenanthrenreihe angehören —



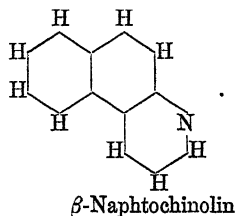
entstehen nur die letzteren; sogar dann, wenn ein eingelagerter Substituent der Bildung eines Ringes vom Phenanthrentypus im Wege steht, während ein solcher vom Anthracentypus ohne Hinderniss sich bilden könnte, wird unter Verdrängung des Substituenten ein Phenanthrenring erzeugt.



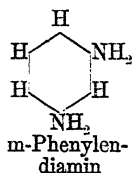
liefert nicht



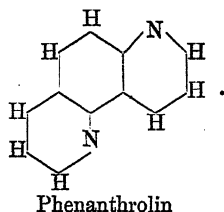
sondern



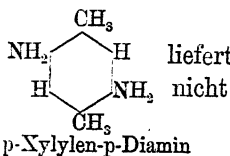
Aus Diaminen der Phenylendiaminreihe erhält man im Allgemeinen keine Amidochinoline, sondern unter zweimaliger Schliessung des Chinolinringes Basen von phenanthrenartiger Struktur, Phenanthroline:



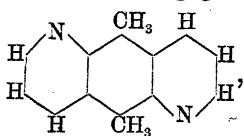
gibt



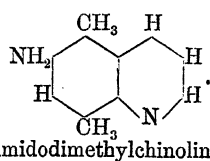
Nur dann tritt bloß die eine von beiden Amidogruppen eines Diamines in Reaktion, wenn durch zweimalige Ringschliessung eine Base vom Typus des Anthracens entstehen müsste, also eine Anordnung der Atome, welcher uns nicht weiter bekannte Hindernisse entgegenstehen.



liefert nicht

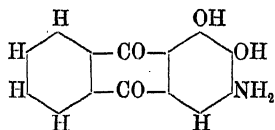


sondern



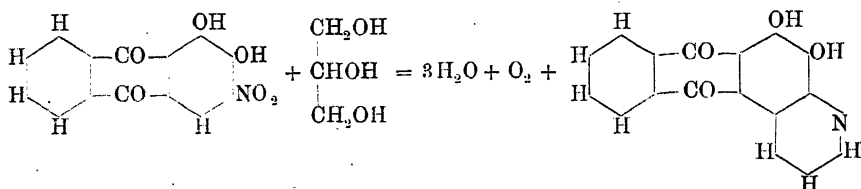
Bei der grossen Uebereinstimmung im Ausgangsmaterial der GRÄBE-SKRAUP'schen Synthese, immer ein primäres aromatisches Amin und Glycerin, lassen sich leicht allgemein giltige Vorschriften für die Ausführung des Verfahrens geben. In einem sehr geräumigen Kolben mischt man durch kräftiges Schütteln das Amin mit dem dreifachen der berechneten Menge syrupdicken Glycerins, dem dreifachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und dem halben Gewichte Nitrobenzol oder o-Nitrophenol, setzt dann einen weiten und langen Rückflusskühler auf und erwärmt — am besten auf einem Asbestteller — bis zum Eintritt einer Dampfentwicklung, worauf man sofort die Flamme entfernt und die gewöhnlich sehr stürmische Reaktion sich abspielen lässt; hierauf erwärmt man wieder, unterbricht bei Beginn des Aufkochens sogleich die Wärmezufuhr und fährt so fort, bis der Kolbeninhalt in ruhiges, noch 2—3 Stunden zu unterhaltendes Sieden kommt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, treibt durch einen Dampfstrom unveränderten Nitrokörper ab und macht darauf durch einen Ueberschuss von Natronlauge die rohe Chinolinbase frei, welche auf einem, dem speciellen Falle angepassten Wege zu reinigen ist. Meistens sind die Ausbeuten befriedigend. Kaum eine andere Synthese hat im Vergleich zur Beschränktheit ihres Gebietes — dient sie doch ausschliesslich zur Gewinnung des Chinolins und der im Benzolkern substituirten Derivate desselben, — eine so ausgedehnte Anwendung gefunden.

Ihren Ausgangspunkt hat die Methode in der Gewinnung des Alizarinblaus, eines complicirten Chinolinderivates. PRUD'HOMME machte im Jahre 1877 die Beobachtung, dass ( $\beta$ -)Nitroalizarin



beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure sich in einen blauen Farbstoff verwandelt; die Ausarbeitung dieser Reaktion zu einem technisch verwertbaren Prozesse übernahm im folgenden Jahre BRUNCK und die gleichzeitig begonnene wissenschaftliche Untersuchung durch GRÄBE führte nicht nur zur

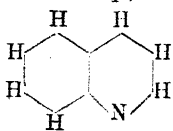
Erkenntniss, dass das Alizarinblau ein Chinolinderivat sei, sondern auch zur Aufstellung einer Strukturformel und zur Aufklärung der Bildungsweise.



Im Anschluss an die von ihm 1879 aufgefundene Bildung von Chinolin aus Allylanilin (S. 21), sowie aus Acroleinanilin durch Destillation führte KÖNIGS 1880 die Darstellung von Chinolin durch Kochen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure aus, stand aber von der Verfolgung seiner Resultate ab, als SKRAUP die Mittheilung machte, dass er auf dem gleichen Gebiete thätig sei, und die Verbesserung des Verfahrens durch Zusatz von Nitrobenzol bekannt gab. 1882 veröffentlichte LA COSTE die Thatsache, dass als Oxydationsmittel beliebige Nitrokörper, nicht bloß die den betreffenden Aminen entsprechenden, Verwendung finden können.

Königs, B. 13, 911. Durch Erhitzen von Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  oder — besser — Anilin  $C_6H_5NH_2$  mit Glycerin und Schwefelsäure Chinolin  $C_9H_7N$ .

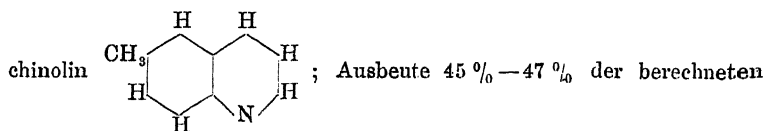
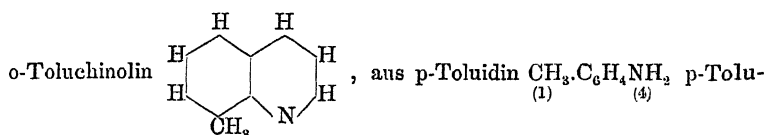
Skraup, B. 13, 2086 R. \*14, 1002 R. Darstellung von Chinolin



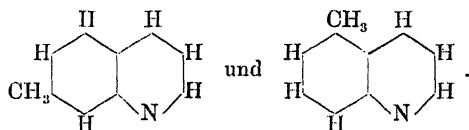
: Man kocht ein Gemisch von 38 g Anilin  $C_6H_5NH_2$

120 g Glycerin  $CH_2OH \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ , 24 g Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  und 100 Schwefelsäure vorsichtig 2—3 Stunden am Rückflusskühler, verdünnt dann die Masse mit Wasser, treibt durch einen Dampfstrom das unveränderte Nitrobenzol ab, macht den Kolbeninhalt mit Natronlauge alkalisch und destillirt mit Wasserdampf das Chinolin über; die abgehobene Base löst man in der sechsfachen Menge Alkohol, versetzt sie mit der für die Bildung des sauren Sulfates berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, saugt nach einiger Zeit das auskrystallisirte Salz ab und deckt es mit Alkohol, bis es rein weiss erscheint; die daraus durch Alkali gewonnene Menge reinen Chinolins beträgt 60 % der Theorie.

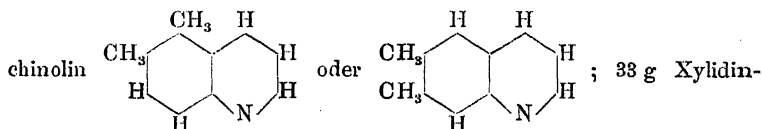
Skraup, \*B. 14, 1003, B. 15, 893. Aus o-Toluidin  $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$   
(1) (2)



B. 15, 893; 15, 2255 R. *Skraup, Brunner, B. 19, R 442.* Aus m-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  bei Verwendung von o-Nitrophenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  als Oxydationsmittel ein Gemisch von m- und ana-Toluchinolin  
 $\text{(1)} \quad \text{(3)} \quad \text{(2)} \quad \text{(1)}$

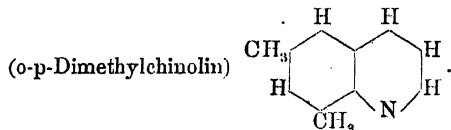


*Berend, B. 17, 1489.* Aus a-o-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  a-o-Xylo-  
 $\text{(1.2)} \quad \text{(4)}$

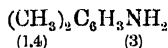


sulfat liefern 14 g reines m-p-Dimethylchinolin.

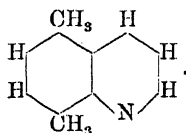
B. 17, 2716. Aus a-m-Xylidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  m-Xylochinolin  
 $\text{(1.3)} \quad \text{(4)}$



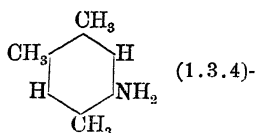
*Lellmann, Alt, A. 237, 308. B. 20, R 169.* p-Xylidin



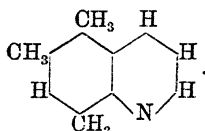
liefert in befriedigender Ausbeute o-ana-Dimethylchinolin



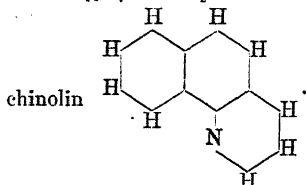
Berend, B. 18, 376. Aus Pseudocumidin



Trimethylchinolin

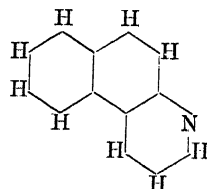


Skraup, \*B. 14, 1004 R. Skraup, Cobenzl. B. 16, 2307.  $\alpha$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\alpha-NH_2$  liefert 25% der berechneten Menge an  $\alpha$ -Naphto-



Skraup, B. 15, 896. Skraup, Cobenzl. B. 16, 2306. Das Reaktionsprodukt, erhalten durch fünfständiges Kochen von 28 g  $\beta$ -Naphthylamin  $C_{10}H_7-\beta-NH_2$ , 50 g Glycerin, 13 g Nitrobenzol und 40 g Schwefelsäure, wird mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, nach Zusatz von 20 g Aetzkali von dem ausgeschiedenen Theer abfiltrirt, mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt; durch fraktionirte Destillation des

Auszuges lässt sich das  $\beta$ -Naphtochinolin

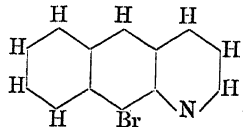


leicht

reinigen.

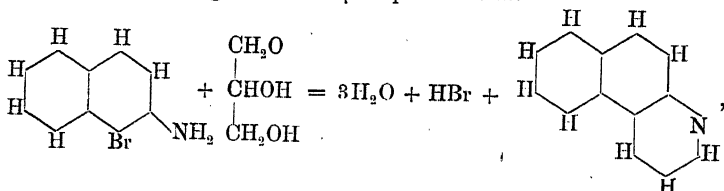
Lellmann, Schmidt, B. 20, 3154. Es gelingt nicht, ein dem Anthracentypus angehöriges  $\beta$ -Naphtochinolin darzustellen; aus 1.2-Brom-

naphthylamin entsteht nicht




, sondern unter Ver-

drängung des Broms gewöhnliches  $\beta$ -Naphtochinolin:







$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{NO}_2 \\ | & | \\ \text{H} & \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2 + \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{N} \\ | & | \\ \text{H} & \text{U} \end{array}$$

p-Phenylchinolin 

$C_6H_5$ ,  $C_6H_4NH_2$  o-Phenylchinolin

phenylmethan  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ (2) \\ \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ (1) \end{array}$  Diphenyl-o-Chinolylmethan 

methan  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}$   und analog aus dem isomeren

Tetramethyl-p-Diamidodiphenylchinolylmethan der Meta- oder Anareihe  
 $C_9H_6N \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ .

$$\text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}$$

$$\text{H} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{NH}_2$$

$$\text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}$$

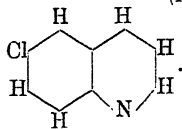
$$\text{H} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{N} \quad \text{H}$$

$$\text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}$$

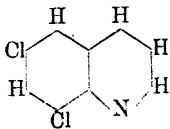
*Jahoda*, B. 20, R 328. Aus Amidopyren  $C_{16}H_8NH_2$  60% der theoretischen Ausbeute an Pyrenolin  $C_{19}H_{11}N$ .

*La Coste*, B. 15, 559. Aus p-Chloranilin  $ClC_6H_4NH_2$  <sup>(4)</sup><sub>(1)</sub> fast das gleiche

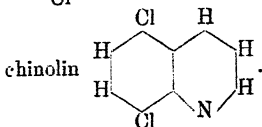
Gewicht an p-Chlorchinolin



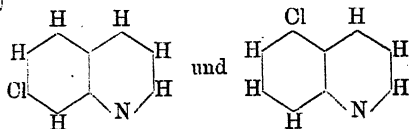
S. 561. Aus a-m-Dichloranilin  $Cl_2C_6H_3NH_2$  <sup>(2,4)</sup><sub>(1)</sub> (1.3)-Dichlorchinolin



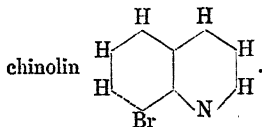
und aus p-Dichloranilin  $Cl_2C_6H_3NH_2$  <sup>(2,5)</sup><sub>(1)</sub> (1.4)-Dichlor-



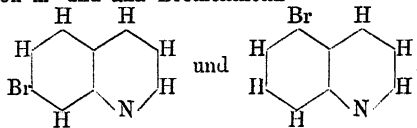
*La Coste, Bodevig*, B. 17, 926. *La Coste*, B. 18, 2940. Aus m-Chloranilin  $ClC_6H_4NH_2$  <sup>(3)</sup><sub>(1)</sub> ein Gemisch von m- und ana-Chlorchinolin



*Claus, Tornier*, B. 20, 2877. Aus o-Bromanilin  $BrC_6H_4NH_2$  <sup>(2)</sup><sub>(1)</sub> o-Brom-

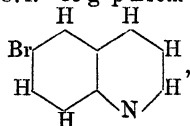


S. 2879. *Claus, Vis*, J. pr. 38, 387. Aus m-Bromanilin  $BrC_6H_4NH_2$  <sup>(3)</sup><sub>(1)</sub> ein Gemisch von m- und ana-Bromchinolin



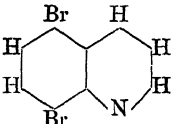
*La Coste*, \*B. 15, 557. *Claus, Tornier*, B. 20, 2874. 86 g p-Brom-

anilin  $BrC_6H_4NH_2$  <sup>(4)</sup><sub>(1)</sub> liefern 70 g reines p-Bromchinolin



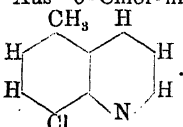
wenn Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  viel weniger, wenn p-Bromnitrobenzol  $BrC_6H_4NO_2$  als Oxydationsmittel dem Kondensationsgemisch zugesetzt wird.

<sup>(4)</sup> <sup>(1)</sup> Metzger, B. 17, 187. Aus p-Dibromanilin  $Br_2C_6H_3NH_2$  (1.4)-Di-  
<sup>(2.5)</sup> <sup>(1)</sup>

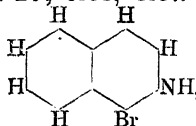
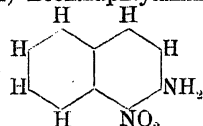
bromchinolin ; Reinigung der Rohbase durch Kochen

der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromat, Fällung mit Natronlauge und Ausziehen des Niederschlages mit siedendem Alkohol.

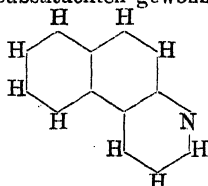
Galtermann, Kaiser, B. 18, 2603. Aus o-Chlor-m-Toluidin

$CH_3 \cdot C_6H_3ClNH_2$  o-Chlor-ana-Toluchinolin 

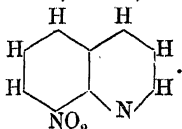
Lellmann, Schmidt, B. 20, 3154; 3157. (1.2)-Bromnaphthylamin

und (1.2)-Nitronaphthylamin  und 

liefern nicht die entsprechenden Brom- und Nitronaphtochinoline, sondern unter Verdrängung der Substituenten gewöhnliches  $\beta$ -Naphtochinolin

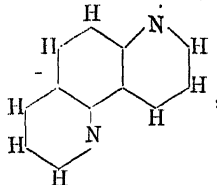


La Coste, B. 16, 673. Aus o-Nitranilin  $NO_2 \cdot C_6H_4NH_2$  o-Nitro-  
<sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>

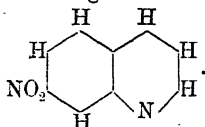
chinolin 

S. 674. Claus, Stiebel, B. 20, 3095. m-Nitranilin  $NO_2 \cdot C_6H_4NH_2$   
<sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>

liefert mit einem grossen Ueberschuss von Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  fast ausschliesslich Phenanthrolin

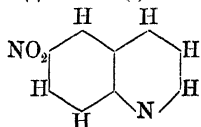
, bei geringerer Menge von Glycerin und Schwefel-

säure dagegen und unter Zusatz von Pikrinsäure  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  neben Phenanthrolin eine erhebliche Menge von m-Nitrochinolin <sup>(2,4,6)</sup> <sup>(1)</sup>

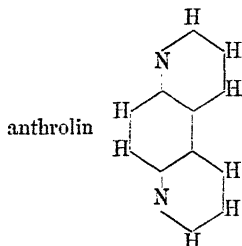


S. 669. Bornemann, B. 19, 2377. p-Nitranilin  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  er- <sup>(4)</sup> <sup>(1)</sup>

gibt eine geringe Ausbeute an p-Nitrochinolin

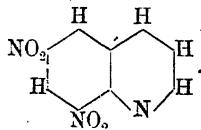


und daneben in noch geringerer Menge (2,5 g aus 50 g) Pseudophen-

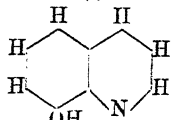


La Coste, B. 15, 561. Aus m-Dinitranilin  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  (1.3)- <sup>(1,3)</sup> <sup>(6)</sup>

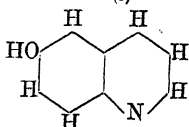
Dinitrochinolin



Skraup, B. 15, 893. Aus o-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , p-Amido- <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>  
phenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und m-Amidophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  o-Oxychinolin <sup>(4)</sup> <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>



p-Oxychinolin

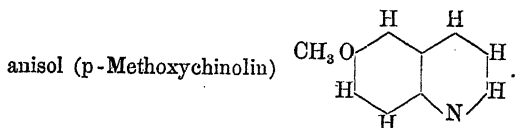


und m-Oxychinolin

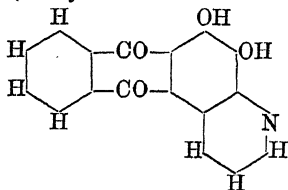
$\text{HO} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

S. 897. Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  liefert bei Zusatz von o-Nitrophenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  neben Chinolin etwa 10% vom Gewichte des o-Nitro- <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>  
phenols an o-Oxychinolin  $\text{HO} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , ein Befund, welcher beweist, dass die von La Coste aufgestellte und an zahlreichen Beispielen erhärtete Gesetzmässigkeit: Der Nitrokörper wird nicht zum Amidkörper reduziert und kann darum nicht an der Kondensation theilnehmen, sondern nur als Oxydationsmittel wirken — nicht immer in aller Schärfe gilt.

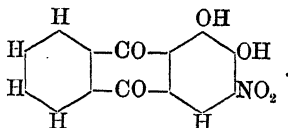
*Skraup*, B. 18, R. 631. Aus p-Anisidin  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  p-Chin-



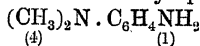
*Gräbe*, B. 11, 522; 1646. 12, 1416. A. 201, 333. Ueber die Bildung von Alizarinblau (Dioxyanthrachinolinchinon)



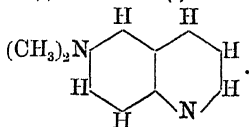
aus  $\beta$ -Nitroalizarin



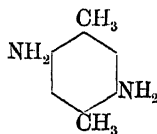
*La Coste*, B. 16, 669. Aus Dimethyl-p-Phenylendiamin



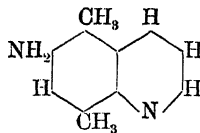
p-Dimethylamidochinolin



*Marckwald*, \*B. 23, 1021. Aus p-Xylylen-p-Diamin



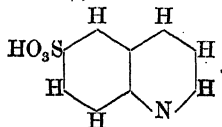
3-Amido-1,4-Dimethylchinolin



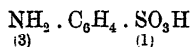
Im Anschluss an

diese Beobachtung Zusammenstellung der Regeln über die Schliessung des Chinolinringes bei Diaminen und  $\beta$ -Naphthylaminen.

*Happ*, B. 17, 192. O. *Fischer*, *Willmack*, B. 17, 440. Aus p-Amido-benzolsulfonsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  Chinolin-p-Sulfonsäure

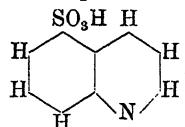


*Lellmann, Lange*, B. **20**, 1446. m-Amidobenzolsulfonsäure

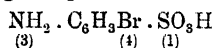


liefert bei Zusatz von Nitrobenzol oder besser o-Nitrophenol in unbe-

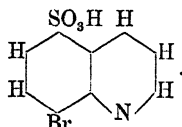
friedigender Ausbeute Chinolin-ana-Sulfonsäure



B. **20**, 3086. Analog aus p-Brom-m-Amidobenzolsulfonsäure

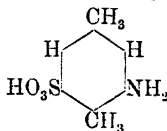


o-Bromchinolin-ana-Sulfonsäure

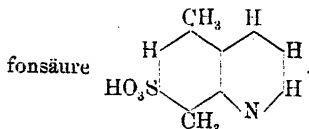


*Nölting, Kohn*, B. **19**, 144. *Nölting, Frühling*, B. **21**, 3156. Aus

p-Xylidin-m-Sulfonsäure

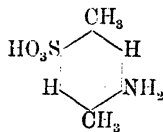


(1,4)-Dimethylchinolin-2-Sul-

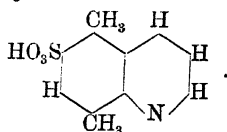


*Nölting, Frühling*, B. **21**, 3157. Aus der isomeren p-Xylidin-

p-Sulfonsäure

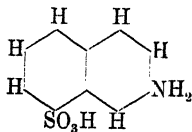


(1,4)-Dimethylchinolin-3-Sulfonsäure

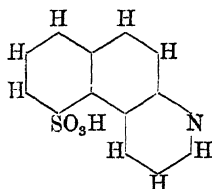


*Gentil*, B. **18**, 201. *Innerheiser*, B. **22**, 404. Aus (2,8)-Naphthyl-

aminsulfonsäure

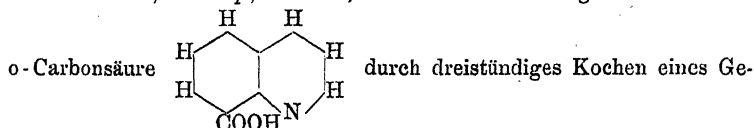


2-Naphtochinolin-8-Sulfonsäure



Farbenfabriken, vorm. Bayer u. Comp., B. 23, P 166; 221. Aus Alizarin- $\alpha$ -Sulfonsäure und  $\beta$ -Sulfonsäure  $C_{14}H_9O_2(OH)_2SO_3H$  durch Nitrirung, Reduktion und Anwendung der *Skraup'schen* Synthese Alizarinblau- $\alpha$ -Sulfonsäure und  $\beta$ -Sulfonsäure  $C_{17}H_6O_2(OH)_2NSO_3H$ .

Schlösser, *Skraup*, \*B. 14, 2265 R. Darstellung von Chinolin-

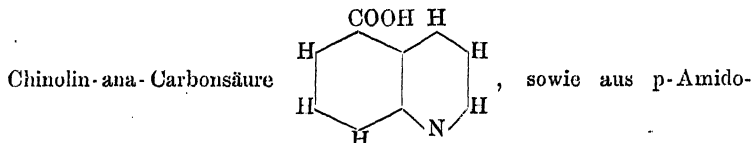


misches von 15 Thln. o-Amidobenzoësäure  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , 9 Thln. <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>

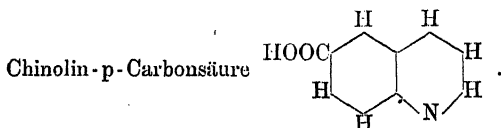
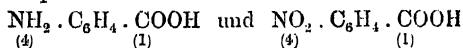
o-Nitrobenzoësäure  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , 20 Thln. Glycerin und 23 Thln. <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup>

Schwefelsäure. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wird mit Chlorbaryum genau ausgefällt, das Filtrat eingedampft und aus dem gewonnenen salzsauren Salze durch die berechnete Menge Ammoniak die Säure frei gemacht.

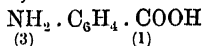
S. 2264 R. Auf ähnliche Weise aus einem Gemische von m-Amido- und m-Nitrobenzoësäure  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  und  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(1)</sup>



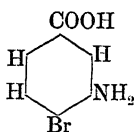
benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure

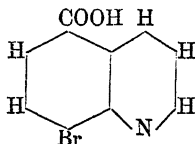


Lellmann, *Alt*, A. 237, 319. Aus m-Amidobenzoësäure



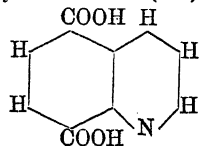
unter Zusatz von Nitrobenzol eine von der *Skraup-Schlösser'schen* verschiedene Chinolincarbonsäure, welche als Pseudochinolin-ana-Carbonsäure bezeichnet wird.

S. 313. Aus p-Brom-m-Amidobenzoësäure  unter Zusatz von o-Nitrophenol o-Bromchinolin-ana-Carbonsäure

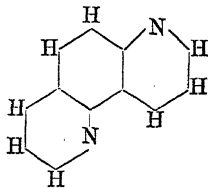


*Skraup, Brunner, B. 19, R 443.* Aus Amidoterephtalsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$   
(3) (1.4)

mit o-Nitrophenol als Oxydationsmittel (1.4)-Chinolindicarbonsäure



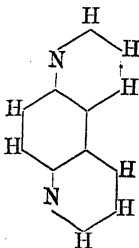
*Skraup, B. 15, 895. Skraup, Fortmann, B. 15, 2378 R.* Aus m-Phenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  oder dem Zinnchloriddoppelsalz  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{SnCl}_4$   
(1.3) (1.3)

desselben Phenanthrolin ; diese Base entsteht auch

aus m-Nitranilin  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  als Hauptprodukt: *La Coste, B. 16, 674.*  
*Claus, Stielbel, B. 20, 3095.* (3) (1)

*Skraup, Fortmann, B. 16, 2519 R.* Aus p-Phenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$   
(1.4)

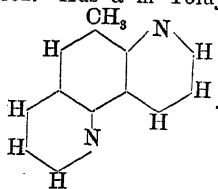
Pseudophenanthrolin



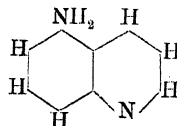


*Skraup, O. W. Fischer, B. 17, R. 492. Aus a-m-Toluyldiamin*

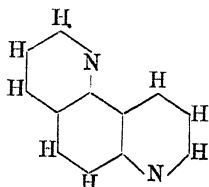
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$  o-Methylphenanthrolin  
(4) (1.3)



*Skraup, B. 17, R. 492. Aus ana-Amidochinolin*

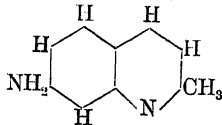


Phenanthrolin



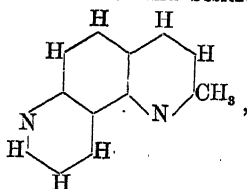
*Gerdeissen, \*B. 22, 246. Durch Kondensation von m-Amido-*

chinaldin



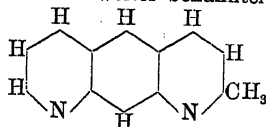
mit Glycerin, o-Nitrophenol und Schwefel-

säure entstehen zwei isomere Basen; die eine, in grösserer Menge auftretende, ist in Aether leicht löslich und besitzt die Struktur



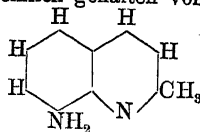
ist also ein  $\alpha$ -Methylphenanthrolin; die andere löst sich in Aether schwer und wird als ein Abkömmling der sonst nicht weiter bekannten

zweibasischen Chinoline des Anthracentypus

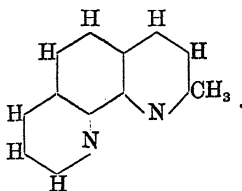


angesprochen; diese Auffassung wird für unwahrscheinlich gehalten von

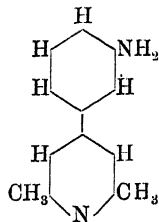
*Marckwald, B. 23, 1019. Aus o-Amidochinaldin*



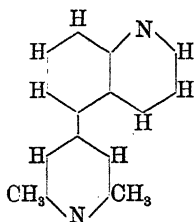
erhält man auf gleiche Weise  $\alpha$ -Methyl-o-Phenanthrolin



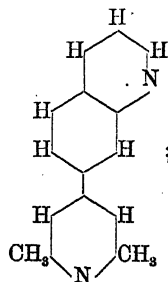
*Lepetit*, B. 20, 2399. Aus  $\gamma$ -m-Amidophenyllutidin



$\gamma$ -Lutidylchinolyl



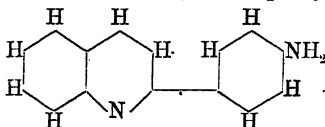
oder



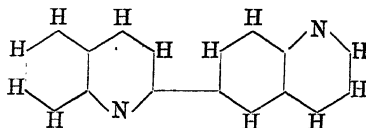
; Ausbeute

gering, Reinigung umständlich.

*Weidel*, B. 20, R 328. Aus  $\alpha$ -p-Amidophenylchinolin

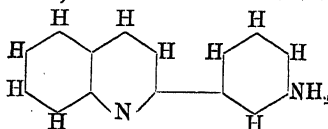


$\alpha$ -3-Dichinolylin



*v. Miller*, *Kinkel*, \*B. 18, 1911. Durch Kondensation von 20 g

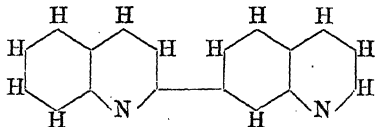
$\alpha$ -m-Amidophenylchinolin



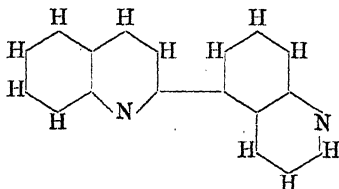
und 70 g

Glycerin mit 60 g Schwefelsäure und 15 g o-Nitrophenol erhält man

zwei isomere Dichinolyline, etwa 7 g mit dem Schmelzp.  $159^{\circ}$  und 5 g mit dem Schmelzp.  $115^{\circ}$ . Beide sind  $\alpha$ -m-Dichinolyline, jedoch steht die Entscheidung, welchem die Formel



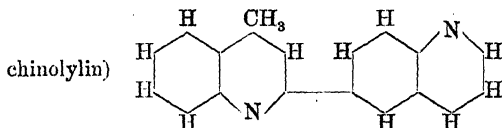
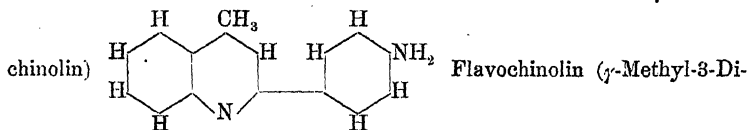
und welchem die Formel



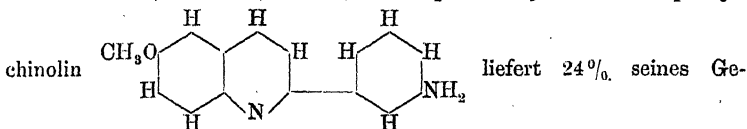
zuzuschreiben

ist, noch aus.

*O. Fischer*, B. 19, 1036. Aus Flavanilin (p-Amidophenyl- $\gamma$ -Methyl-

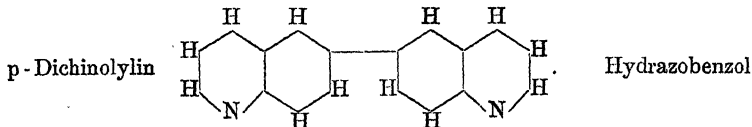


*r. Miller, Kinkelin*, \*B. 20, 1924. p-Methoxy- $\alpha$ -m-Amidophenyl-



wichtes an einem Gemische zweier isomeren p-Methoxydichinolyline  $C_{18}H_{11}N_2(OCH_3)$  mit den Schmelzpunkten  $151^{\circ}$  ( $\alpha$ -Derivat) und  $120^{\circ}$  ( $\beta$ -Derivat).

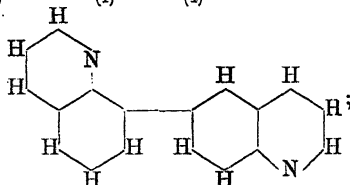
*Roser*, \*B. 17, 1818. *Ostermayer, Henrichsen*, \*B. 17, 2444. Aus Benzidin  $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$  unter Anwendung von Nitrobenzol oder noch besser von o-Nitrophenol als Oxydationsmittel in guter Ausbeute



$C_6H_5NH-NHC_6H_5$  statt Benzidin ist als Ausgangsmaterial unvortheilhaft.

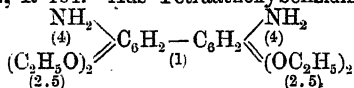
*Claus, Stegelitz*, B. 17, 2380. Dasselbe p-Dichinolylin bildet sich auch beim Kochen von Azobenzol  $C_6H_5N=NC_6H_5$  mit Glycerin und Schwefelsäure.

*Ostermayer, Henrichsen*, \*B. 17, 2450. *O. W. Fischer*, B. 18, R 630. Aus Diphenylin  $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$  o-p-Dichinolylin

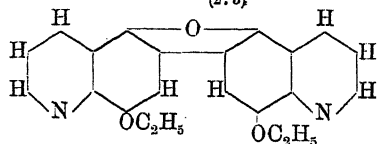


20 g salzsaures Diphenylin liefern etwa 7 g rohes o-p-Dichinolylin, welches mittels seines Zinnchlorürdoppelsalzes gereinigt wird.

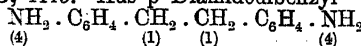
*Colson*, B. 22, R 104. Aus Tetraäthoxybenzidin



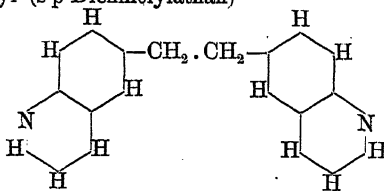
Diäthoxydichinolyloxyd



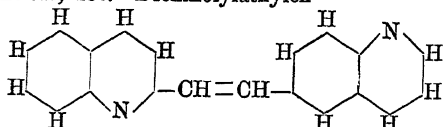
*Comey*, B. 23, 1115. Aus p-Diamidodibenzyl



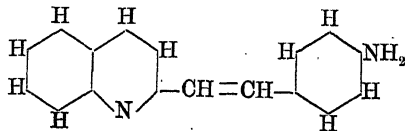
p-Aethandichinolyl (s-p-Dichinolyläthan)



*Bulach*, B. 22, 287. Dichinolyläthylen

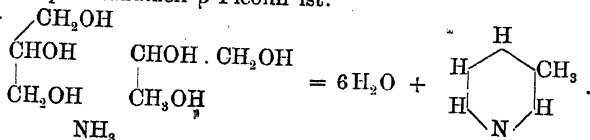


aus p-Amidobenzylidenchinaldin



*Storch*, B. 19, 2457. Durch langsame Destillation einer Mischung von Ammoniumsulfat, Glycerin und Schwefelsäure erhält man etwa 4 %

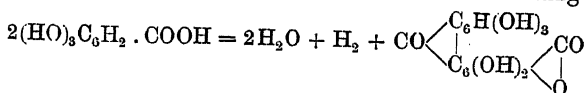
vom Gewichte des Glycerins an einem Gemenge von Pyridinbasen, dessen Hauptbestandtheil  $\beta$ -Picolin ist:



*Skræup*, B. 15, 897. Ersetzt man bei der Chinolinsynthese das Glycerin durch andere mehrwerthige Alkohole, wie Erythrit  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$  oder Mannit  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ , so erhält man sehr complicirte Gemenge von nicht näher untersuchten Produkten.

Vereinzelte Beispiele von Synthesen durch gleichzeitige Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, welche nur als spezielle Fälle anderer Kondensationen zu betrachten sind, finden sich besprochen Bd. II, S. 231 und S. 266.

Ueber die Darstellung von Ellagsäure aus Gallussäure oder Gallussäureäthylester, welche nach der Gleichung

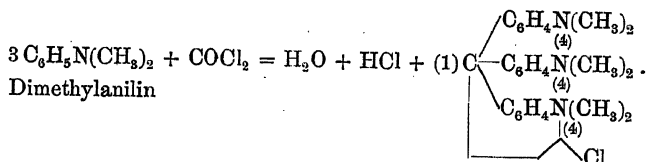


erfolgt, siehe: LÖWE, J. 1868, 559. GRIESSMAYER, A. 160, 603. ERNST, ZWENGER, A. 159, 32. SCHIFF, B. 12, 1533.

## IX. Synthesen durch Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff.

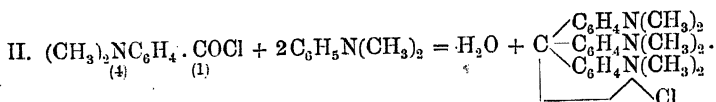
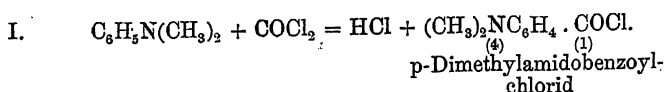
### 1. Synthese von Derivaten des Triamidotriphenylcarbinols.

Tertiäre aromatische oder fettaromatische Amine liefern beim Erhitzen mit Carbonylchlorid unter Druck Abkömmlinge des Rosanilins:



Hexamethylrosanilinchlorid

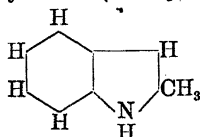
Die Reaktion ist aufzufassen als der Abschluss einer Kondensation, welche mit der von MICHLER entdeckten Bildung von Alkylamidobenzoylchlorid (siehe Bd. II, S. 86) beginnt:



A. W. Hofmann, B. 18, 770. Aus Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und Phosgen  $\text{COCl}_2$  Hexamethylrosanilinchlorid  $\text{ClC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ .

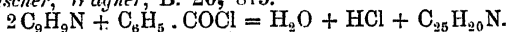
Heydrich, B. 19, 758. Analog aus Triphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$  und Phosgen im Rohr bei  $180^\circ$ – $200^\circ$  Hexaphenylrosanilinchlorid  $\text{ClC}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ .

In naher Beziehung zu obiger Reaktion steht die Bildung eines den Triphenylmethanfarbstoffen ähnlichen Körpers beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol)



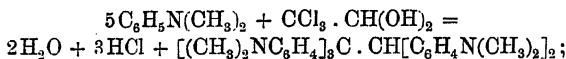
mit Benzoylchlorid und Chlorzink:

E. Fischer, Wagner, B. 20, 815.

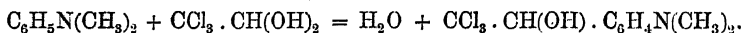


## 2. Synthese von Derivaten des Pentaamidopentaphenyläthans.

Chloralhydrat tritt in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin nach zwei verschiedenen Richtungen in Wechselwirkung; unter Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoff entsteht Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan:



gleichzeitig bildet sich durch Addition an den Aldehyd bzw. Wasserabspaltung aus dem Hydrat Dimethylamidophenylloxyltrichloräthan:

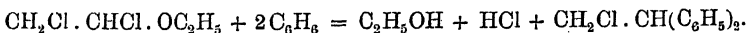


Je nach den Versuchsbedingungen überwiegt die eine oder die andere Reaktion.

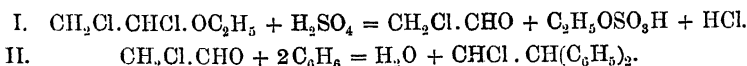
Siehe Bd. I, 269. Bd. II, 211. Bössneck, \*B. 18, 1516. Knöffler, Bössneck, \*B. 20, 3193. O. Fischer, B. 11, 951. \*A. 206, 122. O. und E. Fischer, B. 11, 2096.

### 3. Synthese von Derivaten des *a*-Diphenyläthans und des Triphenyläthans.

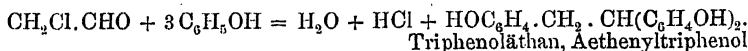
Dichloräther kondensirt sich mit Benzol zu *a*-Diphenylchloräthan:



Diese Reaktion ist ein specieller Fall der Bd. II, 193—197 besprochenen Kondensationen von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Denn die Umsetzung geht nur in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure vor sich, welche den Dichloräther in Monochloraldehyd umwandelt, so dass der Verlauf der Synthese folgenden Gleichungen entspricht:



Kommen an Stelle von Kohlenwasserstoffen Phenole zur Anwendung, so betheiligt sich in Folge ihrer grösseren Reaktionsfähigkeit auch das Chloratom des Aldehydes an der Kondensation und es entstehen Triphenoläthane:



Hepp, B. 6, 1439. Aus Dichloräther und Benzol beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure *a*-Diphenylchloräthan  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Hepp, B. 7, 1413. Ebenso mit Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$  *a*-Ditolychloräthan  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ , mit Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  Diäthylphenylchloräthan  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit *m*-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  *a*-Di-<sup>(1.3)</sup>*m*-Xylolchloräthan  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$ ; vorläufige Mittheilung über die Umsetzung von Dichloräther mit Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , Naphtalin <sup>(1.3.5)</sup>

$\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Die Mehrzahl der Kondensationsprodukte wurde nicht rein dargestellt, sondern sogleich auf *a*-Diphenyläthylene oder auf Stilbene weiter verarbeitet.

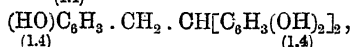
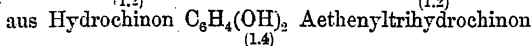
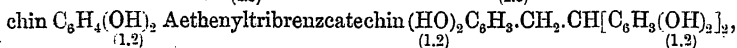
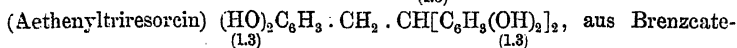
J. Wislicenus, Reinhardt, \*A. 243, 153. B. 21, R 92. Dichloräther  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$  und Phenol wirken ohne Kondensationsmittel langsam bei gewöhnlicher Temperatur, heftig beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf einander ein; Hauptprodukt der Umsetzung ist Trioxytriphenyläthan (Triphenoläthan)  $\text{HOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ .

Brückner, \*A. 257, 322. B. 23, R 467. Analog entstehen aus den drei Kresolen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  *o*-Tri-<sup>(2)</sup>oxytritolyäthan, *m*-Trioxytritolyäthan und *p*-Trioxytritolyäthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})]_2$ .

J. Wislicenus, Zaccaniger, A. 243, 165. B. 21, R 92. Aus  $\alpha$ -Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \alpha\text{-OH}$  und Dichloräther neben einer in Alkali unlöslichen Substanz Trioxytrinaphtyläthan  $\text{HOC}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$ .

S. 169.  $\beta$ -Naphthol liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen einen chlorhaltigen Körper von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{15}ClO$ .

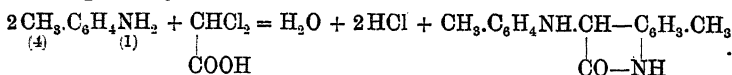
*Wislicenus, Siegfried*, \*A. 243, 171. B. 21, R 93. Dioxybenzole reagiren mit Dichloräther noch heftiger als einwerthige Phenole und man arbeitet darum mit einer Lösung der Reagentien in Benzol oder Essigester. So erhält man aus Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  ein Hexaoxytriphenyläthan



oder bei Ueberschuss von Dichloräther einen chlorhaltigen Körper  $C_{10}H_{13}ClO_4$ .

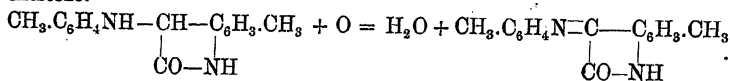
#### 4. Synthese von Phenylamidooxindolen.

Dichloressigsäure vereinigt sich mit p-Toluidin zu p-Tolyl-amido-p-Methyloxindol:



P. J. MEYER, welcher im Jahre 1883 diese Kondensation entdeckte, gewann nicht das ursprüngliche Reaktionsprodukt, sondern das durch freiwillige Oxydation daraus entstehende p-Methylisatin-p-Tolyimid; zwei Jahre später stellte DUISBERG den thatsächlichen Verlauf der Umsetzung fest. Bisher hat diese synthetische Bildungsweise keine Verallgemeinerung erfahren.

*P. J. Meyer*, B. 16, 926; \*2262. *Duisberg*, B. 18, 191. 1 Mol. Dichloressigsäure wird mit 4 Mol. p-Toluidin so lange auf 100° erwärmt, bis das anfangs flüssige Gemisch sich in eine tiefrothe Krystallmasse verwandelt hat; der nach Auslaugung mit heissem Wasser (zur Entfernung von salzsaurem p-Toluidin) hinterbleibende Rückstand wird unter Luftabschluss in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten das p-Tolylamido-p-Methyloxindol fast rein auskrystallisirt; die Ausbeute beträgt 70% der berechneten Menge. Hat beim Auslaugen und Umkrystallisiren die Luft Zutritt, so erhält man in ebenso guter Ausbeute p-Methylisatin-p-Tolyimid, welches durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs im Sinne folgender Gleichung entsteht:

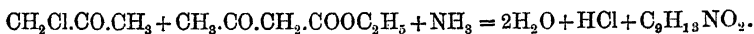


Bei Verwendung der bedeutend billigeren Dibromessigsäure an Stelle der Dichloressigsäure wird die Ausbeute etwas geringer.

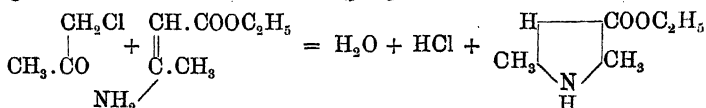


## 5. Synthese von Pyrrolderivaten.

Eine gleichmolekulare Mischung von Chloraceton und Acetessigester geräth auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Ammoniakflüssigkeit in's Sieden und scheidet ein Oel aus, dessen Hauptbestandtheil  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -Carbonsäureester ist:



Intermediär bildet sich nicht, wie zu erwarten, Amidoaceton, sondern Amidocrotonsäureester, so dass folgendes Schema den eigentlichen Kondensationsvorgang veranschaulicht:

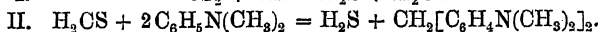
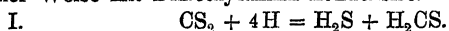


*Hantzsch*, B. 23, 1474. Darstellung von  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -Carbonsäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HN.COOC}_2\text{H}_5$ .

## X. Synthesen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Im Vergleiche mit den Sauerstoffverbindungen sind die Reihen der Schwefelverbindungen meist nur spärlich entwickelt. Aus den wenigen zur Zeit vorliegenden Untersuchungen lässt sich entnehmen, dass eine Anzahl von Kondensationen durch Wasserabspaltung aus Sauerstoffverbindungen ebenso gut oder noch leichter mit Schwefelverbindungen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff gelingt.

*Wiernik*, B. 21, 3205. Schwefelkohlenstoff und Dimethylanilin, in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure gekocht, liefern Tetramethyldiamidodiphenylmethan; durch den nascirenden Wasserstoff entsteht nämlich aus Schwefelkohlenstoff Thioformaldehyd, welcher sich in normaler Weise mit Dimethylanilin condensirt:



Siehe auch: *Tröger*, J. pr. 36, 225.

Andere Fälle von Synthesen durch Schwefelwasserstoffabspaltung finden sich bei den entsprechenden Synthesen durch Wasserabspaltung eingereiht: Bd. II, 330; 339. GRÄBE, GUYE, A. 233, 242. GRÄBE, ZSCHOKKE, B. 17, 1177.

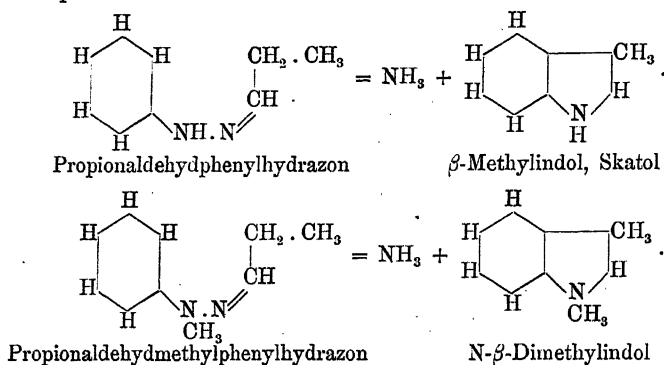
## XI. Synthesen durch Abspaltung von Ammoniak oder Aminen, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff und dergl.

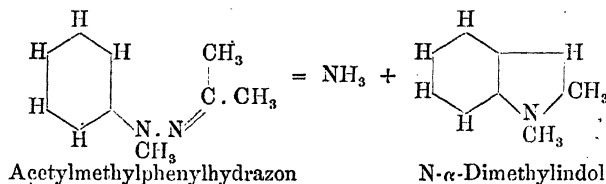
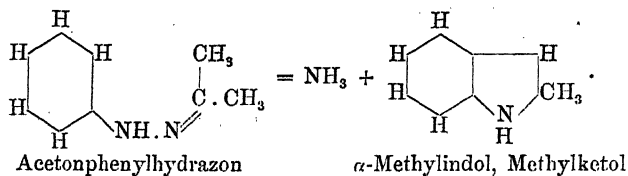
### 1. Synthese von Indolderivaten.

Die Kondensationsprodukte von Aldehyden, Ketonen und Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen lassen sich in weitem Umfange in Indolderivate überführen. Die Methode gilt nahezu allgemein für alle primären und sekundären fettaromatischen und aromatischen Hydrazine, sowie für alle gesättigten Ketone und Ketoncarbonsäuren, welche neben dem Carbonyl Methyl oder Methylen enthalten und endlich für alle Aldehyde mit einem Methylen neben der Aldehydgruppe.

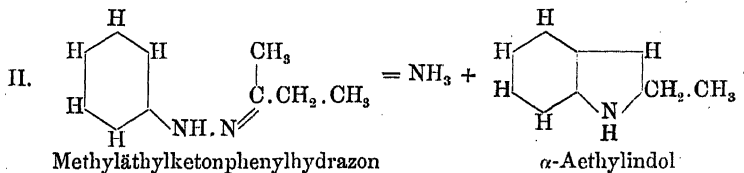
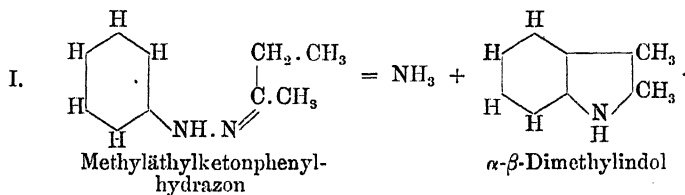
Diese Ringschliessung ist ein merkwürdiger Vorgang, da ein in der Mitte des Moleküls befindliches Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen eines Methyls oder Methylens und einem Wasserstoffatom eines aromatischen Kernes in Form von Ammoniak austritt und die Reste zu einem Indolringe sich vereinigen. So komplicirt der Vorgang dem Formelschema nach erscheint, in Wirklichkeit geht er ganz einfach und häufig ganz glatt mit quantitativer Ausbeute vor sich.

Bei den Verbindungen der Brenztraubensäure mit sekundären Hydrazinen und bei einigen Ketonhydrazonen gelingt die Kondensation durch Erwärmen mit verdünnten Säuren, in allen übrigen Fällen durch Schmelzen mit Chlorzink. An Stelle weiterer Auseinandersetzungen möge eine Anzahl von Beispielen treten:

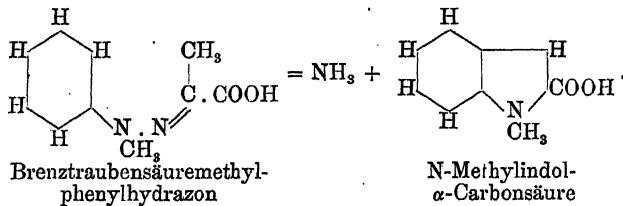




Wenn das Keton neben dem Carbonyl zugleich Methyl und Methylen enthält, so können zwei Isomere entstehen:



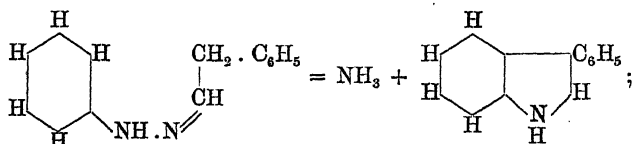
Die Umsetzung I überwiegt bei weitem, doch lässt sich die in der Richtung II niemals ganz vermeiden.



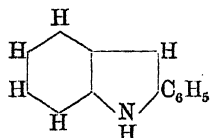
Von den Lävulinsäurehydrazonen leiten sich jeweils, gerade wie bei dem obigen Beispiele des Methyläthylketonphenylhydrazons zwei isomere Indolessigsäuren ab; doch zeigt das



durch Säure oder durch Chlorzink bewerkstelligt wird, isomere Produkte entstehen. Beispielsweise liefert Phenylacetaldehydphenylhydrazon mit Salzsäure  $\beta$ -Phenylindol:



mit Chlorzink dagegen  $\alpha$ -Phenylindol

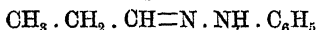


auch fertiges  $\beta$ -Phenylindol verwandelt sich durch Schmelzen mit Chlorzink quantitativ in die isomere  $\alpha$ -Verbindung.

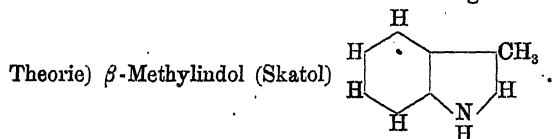
Durch die in Rede stehende Synthese wurde eine eingehende Untersuchung der Indolreihe überhaupt erst ermöglicht; entdeckt wurde die auch vom rein theoretischen Standpunkte aus höchst interessante Methode von E. FISCHER im Jahre 1883.

*E. Fischer, Jourdan, B. 16, 2245. E. Fischer, Hess, B. 17, 559. E. Fischer, \*A. 236, 116; B. 19, R 829. E. Fischer, B. 19, 1563. Allgemeines über die Synthese von Indolen.*

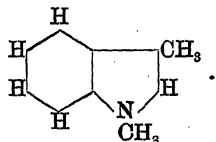
*E. Fischer, Schlieper, \*A. 236, 138; B. 19, R 829. E. Fischer, B. 19, 1566. Aus Propionaldehydphenylhydrazon*



durch Schmelzen mit Chlorzink in befriedigender Ausbeute (40% der



*E. Fischer, Degen, A. 236, 163. B. 19, R 829. Aus Propionaldehyd-methylphenylhydrazon*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  N- $\beta$ -Dimethylindol

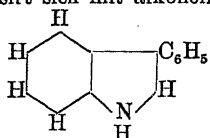


*E. Fischer, Schmidt, B. 21, 1811. Phenylacetaldehydphenylhydrazon*

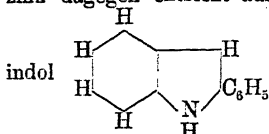
414 Synthesen durch Abspaltung von Ammoniak oder Aminen.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=N \cdot NH \cdot C_6H_5$  kondensirt sich mit alkoholischer Salzsäure

bei Zimmerwärme zu  $\beta$ -Phenylindol



*E. Fischer, Schmidt*, B. 21, 1072; 1811. Durch Schmelzen mit Chlorzink dagegen entsteht aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon  $\alpha$ -Phenyl-

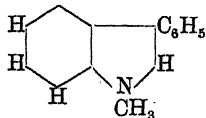


indol und auch  $\beta$ -Phenylindol wird durch Zu-

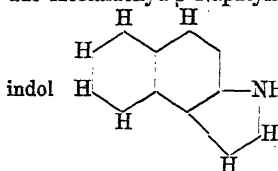
sammenschmelzen mit Chlorzink schon bei  $170^\circ$  quantitativ in  $\alpha$ -Phenylindol umgewandelt.

*Luce*, A. 253, 38. B. 22, R. 672. Phenylacetaldehydmethylphenylhydrazon  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=N \cdot N \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$  liefert mit alkoholischer Salz-

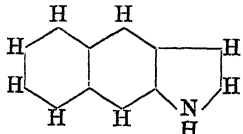
säure N-Methyl- $\beta$ -Phenylindol



*E. Fischer, Schlieper*, A. 236, 177. B. 19, R. 831. Mit Chlorzink aus Acetaldehyd- $\beta$ -Naphthylhydrazon  $CH_3 \cdot CH=N \cdot NH \cdot \beta-C_{10}H_7$ ,  $\beta$ -Naphth-



oder



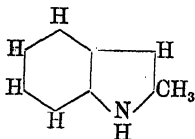
; siehe auch:

Brenztraubensäure- $\beta$ -Naphthylhydrazon.

*Luce*, A. 253, 40. B. 22, R. 672. Aus Phenylacetaldehyd- $\beta$ -Naphthylhydrazon  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=N \cdot NH \cdot \beta-C_{10}H_7$ , mit rauchender Salzsäure

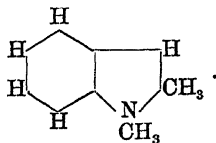
$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -Naphthindol  $C_{10}H_7 \begin{matrix} C_6H_5 \\ \backslash \\ NH \end{matrix} CH$ .

*E. Fischer*, \*A. 236, 126. B. 19, R. 829. B. 19, 1564. Aus Acetonphenylhydrazon  $(CH_3)_2C=N \cdot NH \cdot C_6H_5$  durch Schmelzen mit Chlorzink 59%—62% der theoretischen Ausbeute an  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol)

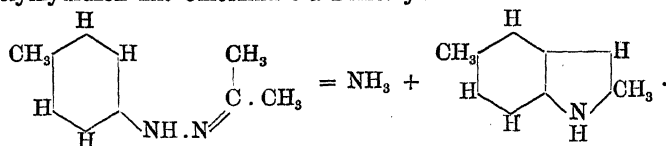


*E. Fischer, Degen*, A. 236, 153. B. 19, R 829. B. 19, 1565. Analog aus Acetonmethylphenylhydrazon  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N} \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  in guter Aus-

beute N- $\alpha$ -Dimethylindol

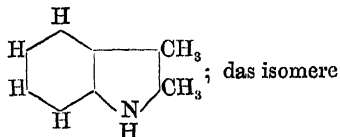


*E. Fischer, Raschen*, A. 239, 227. B. 20, R 428. Aus Aceton-p-Tolylhydrazon mit Chlorzink 3- $\alpha$ -Dimethylindol:

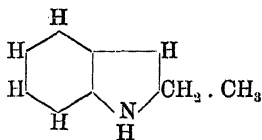


*E. Fischer*, \*A. 236, 129. B. 19, R 829. B. 19, 1565. Ebenso aus Methyläthylketonphenylhydrazon  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  51% der be-

rechneten Menge an  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol



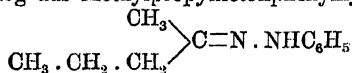
$\alpha$ -Aethylindol



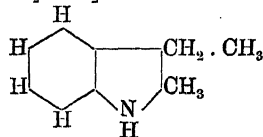
bildet sich daneben nur in

sehr geringer Menge und wurde nicht näher untersucht.

S. 132. Analog aus Methylpropylketonphenylhydrazon

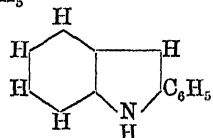


$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylindol

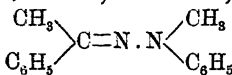


\*S. 133. Acetophenonphenylhydrazon  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  lie-

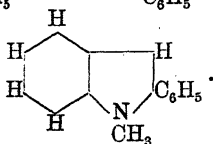
fert in quantitativer Ausbeute  $\alpha$ -Phenylindol



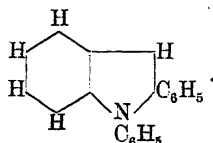
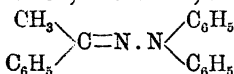
*E. Fischer, Degen, A. 236, 155. B. 19, R 829. Aus Acetophenon-methylphenylhydrazon*



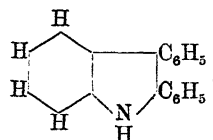
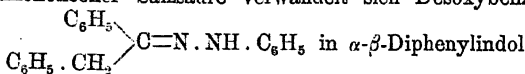
*N-Methyl- $\alpha$ -Phenylindol*



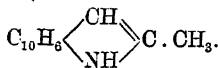
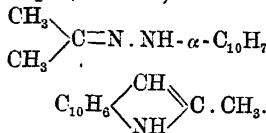
*E. Fischer, Pfülf, A. 239, 222. B. 20, R 427. Analog aus Acetophenondiphenylhydrazon*



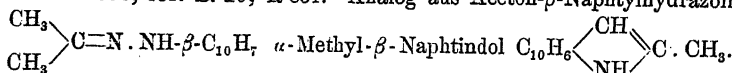
*E. Fischer, Schlieper, A. 236, 135. B. 19, R 829. B. 19, 1566. Durch Schmelzen mit Chlorzink oder noch besser durch einfaches Auflösen in warmer alkoholischer Salzsäure verwandelt sich Desoxybenzoinphenylhydrazon*



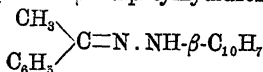
*E. Fischer, Schlieper, A. 239, 237. B. 20, R 429. Aus Aceton-alpha-Naphtylhydrazon*



*A. 236, 131. B. 19, R 831. Analog aus Aceton-beta-Naphtylhydrazon*



*Ince, A. 253, 43. B. 22, R 672. Durch Schmelzen mit Chlorzink erhält man aus Acetophenon-beta-Naphtylhydrazon*




*in guter Ausbeute*  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Naphtindol  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{HN} - \text{[Bicyclic Ring System]} - \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3
 \end{array}
 = 
 \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{[Bicyclic Ring System]} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H}
 \end{array}
 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{[Bicyclic Ring System]} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H}
 \end{array}$$

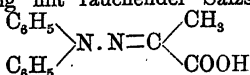
Indol- $\alpha$ -Carbonsäure

C1=CC=C2C(=C1)C(=CN2)C(=O)O
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N} = \text{C} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOH} \end{array}$$

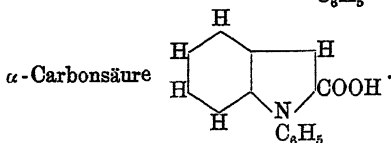
$\alpha$ -Carbonsäure  in Nadeln ab.

C1CCC2C(C1)C(=O)OCC2N(C)C

S. 567. In Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure aus Brenztraubensäurediphenylhydrazon

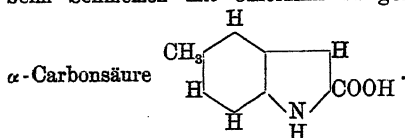


N-Phenylindol-

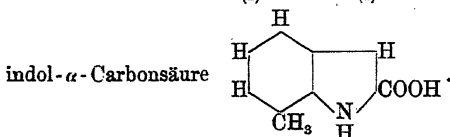


E. Fischer, Raschen, A. 239, 224. B. 20, R 427. Brenztraubensäureester-p-Tolylhydrazon

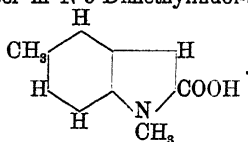
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  liefert beim Schmelzen mit Chlorzink in geringer Ausbeute 3-Methylindol-



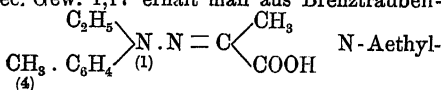
S. 228. Glatter verläuft die Kondensation von Brenztraubensäureester-o-Tolylhydrazon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  zu 1-Methylindol-



Hegel, A. 232, 216. B. 19, R 301. Brenztraubensäuremethyl-p-Tolylhydrazon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$  geht durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure über in N-3-Dimethylindol- $\alpha$ -Carbonsäure

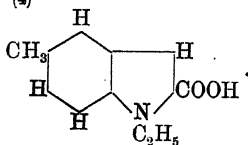


S. 218. Ebenso oder besser unter Ersatz der Salzsäure durch eine Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1,17 erhält man aus Brenztraubensäureäthyl-p-Tolylhydrazon

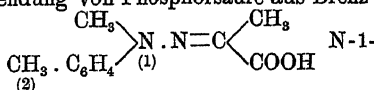


N-Aethyl-

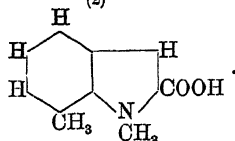
3-Methylindol- $\alpha$ -Carbonsäure



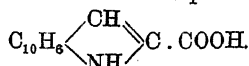
S. 220. Gleichfalls unter Anwendung von Phosphorsäure aus Brenztraubensäuremethyl-o-Tolyldrazon



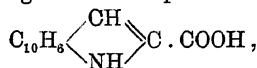
Dimethylindol- $\alpha$ -Carbonsäure



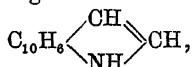
E. Fischer, Schlieper, \*A. 239, 232. B. 20, R 428. Aus Brenztraubensäureester- $\alpha$ -Naphthylhydrazon  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-NH}\cdot\text{N}=\text{C}$  mit Chlorzink 41 % seines Gewichtes an  $\alpha$ -Naphthindol- $\alpha$ -Carbonsäure



A. 236, 177. B. 19, R 831. Brenztraubensäureester- $\beta$ -Naphthylhydrazon  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-NH}\cdot\text{N}=\text{C}$  liefert beim Verschmelzen mit Chlorzink nur ganz untergeordnet  $\beta$ -Naphthindol- $\alpha$ -Carbonsäure

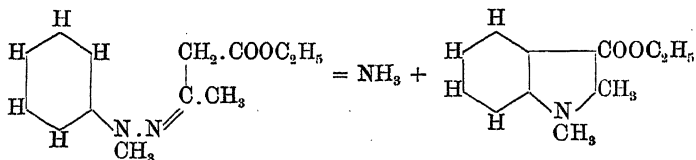


überwiegend durch Abspaltung von Kohlensäure  $\beta$ -Naphthindol,

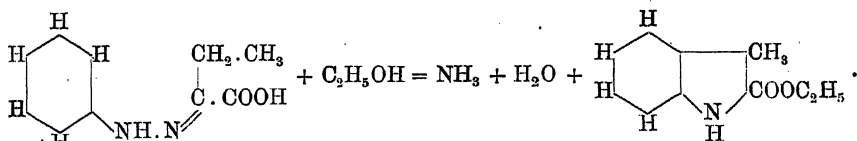


welches auf diesem Wege am leichtesten darstellbar ist.

E. Fischer, Degen, \*A. 236, 157. B. 19, R 829. B. 19, 1569. Aus Acetessigester-methylphenylhydrazon mit Chlorzink N- $\alpha$ -Dimethylindol- $\beta$ -Carbonsäure:

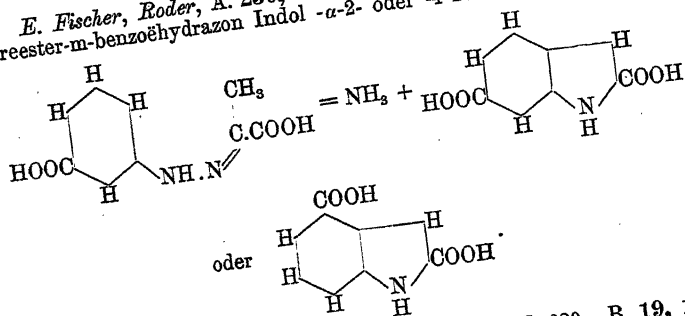


W. Wislicenus, B. 20, 3395. Aus Propionylameisensäurephenylhydrazon mit alkoholischer Salzsäure unter gleichzeitiger Kondensation und Veresterung  $\beta$ -Methylindol- $\alpha$ -Carbonsäureester:

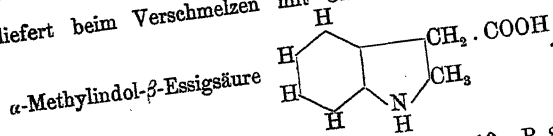


420 Synthesen durch Abspaltung von Ammoniak oder Aminen.

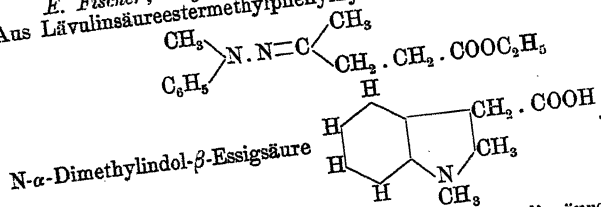
*E. Fischer, Roder, A. 236, 168. B. 19, R 830. Aus Brenztraubensäureester-m-benzoëthdraxon Indol - $\alpha$ -2- oder -4-Dicarbonsäure:*



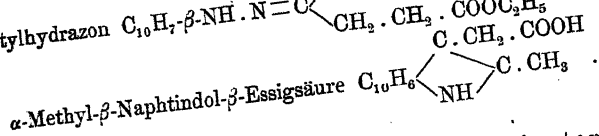
*E. Fischer, Schlieper, \*A. 236, 149. B. 19, R 829. B. 19, 1568.*  
 Lävulinsäureesterphenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$   
 liefert beim Verschmelzen mit Chlorzink 33 % seines Gewichtes an



*E. Fischer, Degen, \*A. 236, 159. B. 19, R 829. B. 19, 1568.*  
 Aus Lävulinsäureestermethylphenylhydrazon

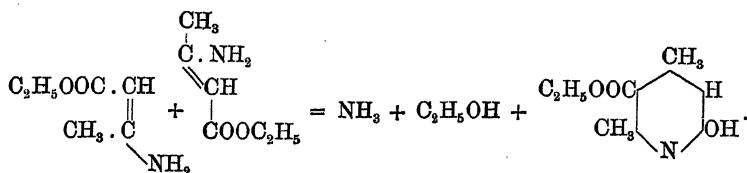


*Steche, A. 242, 365. B. 21, R 18. Aus Lävulinsäureester- $\beta$ -Naphthylhydrazon  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \beta\text{-NH} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  mit Chlorzink*

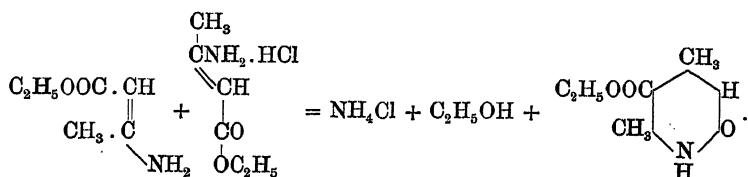


## 2. Synthese von Pyridinderivaten.

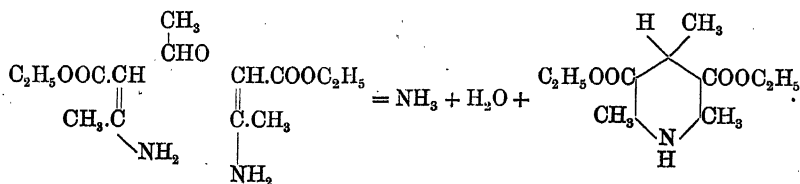
a. Bildung von Pyridinabkömmlingen aus Amidocrotonsäureester (Amidoacetessigester).  
 Amidocrotonsäureester, für sich erhitzt, liefert in geringer Menge  $\alpha$ -Oxylutidin- $\beta$ -Carbonsäureester:



Aus einem gleichmolekularen Gemische des freien Amidocrotonsäureesters und seines salzsauren Salzes entsteht dagegen beim Erhitzen Pseudolutidostyrylcarbonsäureester:



Mit Paraldehyd kondensirt sich Amidocrotonsäureester in Gegenwart von Schwefelsäure zu Collidindihydrodicarbonsäureester:



Diese Bildungsweise ist als specieller Fall der Synthese von HANTZSCH, Bd. II, 260, zu betrachten.

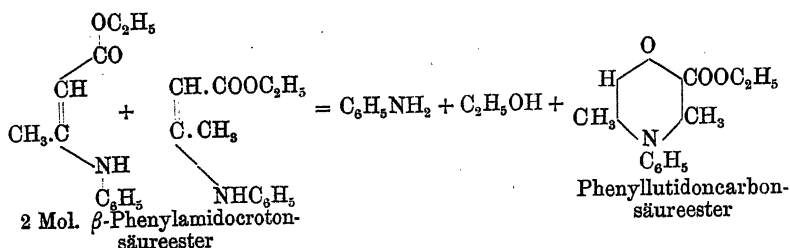
Collie, A. 226, 310. B. 18, R 25. B. 20, 445. Bildung von Oxy-lutidincarbonsäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}(\text{OH})\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ .

B. 20, 446. Bildung von Pseudolutidostyrylcarbonsäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HO}(\text{NH})(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ .

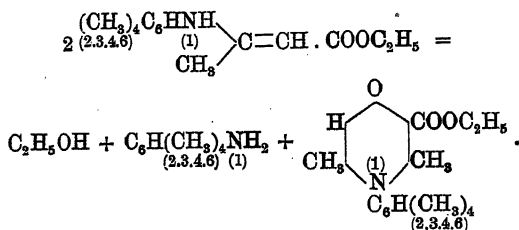
A. 226, 314. B. 18, R 26. B. 20, 445. Bildung von Collidindihydrodicarbonsäureester.

b. Synthese von Pyridinabkömmlingen aus Phenylamidocrotonsäureestern.

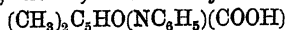
Bei der Darstellung von Oxychinaldinen nach der Methode von CONRAD und LIMPACH (siehe Bd. II, 324) treten als ständige Nebenprodukte Phenyllutidoncarbonsäureester auf:



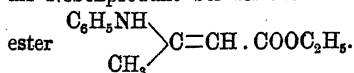
Solche Phenylamidocrotonsäureester, welche im Phenylreste kein Wasserstoffatom in Orthostellung zum Stickstoff besitzen, sind natürlich unfähig zur Schliessung eines Chinolinderinges und zeigen nur die sonst bloss als Nebenreaktion vorkommende Form der Kondensation zu Phenyllutidoncarbon-säureestern. So liefert der (1.2.3.4.6)-Tetramethylphenylamidocrotonsäureester kein Chinolinderivat, sondern ausschliesslich (2.3.4.6)-Tetramethylphenyllutidoncarbon-säureester:



Conrad, Limpach, \*B. 20, 944. Phenyllutidoncarbon-säure

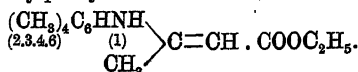


als Nebenprodukt bei der Kondensation von  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäure-

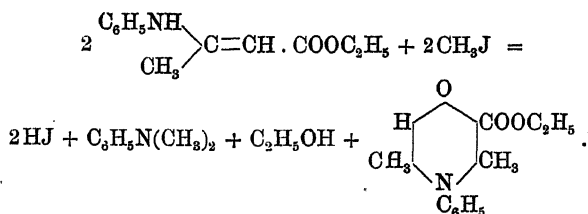


Conrad, Limpach, B. 21, 1656. Darstellung von (2.3.4.6)-Tetramethylphenyllutidoncarbon-säure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{HO}[\text{NC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4](\text{COOH})$  aus

(1.2.3.4.6)-Tetramethylphenylamidocrotonsäureester



Conrad, Eckhardt, B. 22, 84. Aus Phenylamidocrotonsäureester und Methyljodid entsteht im Rohr bei  $130^\circ$ — $140^\circ$  Phenyllutidoncarbon-säureester:



Diese Reaktion steht im Gegensatz zu der von *Collie* beobachteten Bildung von Pseudolutidostyrylcarbonsäureester: Siehe oben (S. 421).

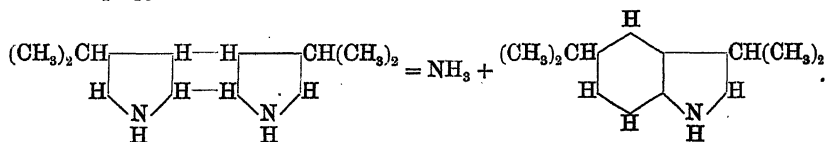
### c. Bildung von Pyridinen aus Aldehydammoniaken.

Die hierher gehörigen Reaktionen sind ihrem Verlaufe nach keineswegs klar gelegt; sie stehen in nächster Beziehung zu den Bd. II, 203—205 besprochenen Synthesen, welche gleichfalls auf nur unvollständig bekannten Prozessen beruhen.

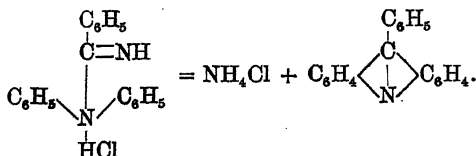
*Baeyer*, A. 155, 297. *Vohl*, J. 1870, 807. Bildung von Aldehydcollidin  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , Picolin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  und Lutidin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  durch Erhitzen von Aldehydammoniak in absolut alkoholischer Lösung unter Druck auf  $120^\circ$ — $130^\circ$ .

### 3. Vereinzelte synthetische Bildungsweisen unter Abspaltung von Ammoniak oder Ammoniak und Wasser und dergleichen.

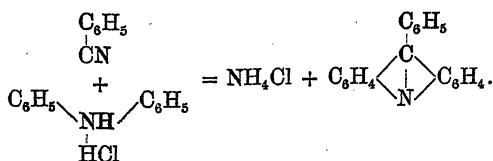
*Dennstedt*, B. 21, 3430. Diisopropyldipyrrol verwandelt sich beim Stehenlassen seines salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure in Diisopropylindol:



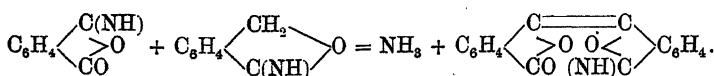
*Bernthsen*, A. 192, 19. B. 15, 3011. Salzsaures Benzenylisodiphenylamidin (Isodiphenylbenzamidin) zerfällt bei  $240^\circ$ — $250^\circ$  in Chlorammonium und  $\gamma$ -Phenylacridin:



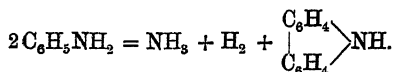
Dieselbe Base entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem Diphenylamin und Benzonnitril auf  $230^\circ$ — $250^\circ$ :



*Gräbe, Guye.* \*A. 233, 247. B. 19, R 695. In Gegenwart von Natriumacetat kondensirt sich ein Gemisch von Phthalimid und Phthalimidin bei 220°–230° zu Diphtalimid:



*Gräbe, A.* 167, 125. *Braun, Greiff.* B. 5, 276. Wenn Anilindämpfe ein glühendes Rohr durchstreichen, bildet sich Carbazol:

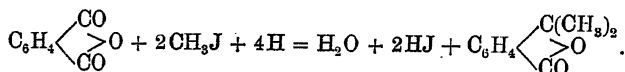


*Radziszewski, Schramm.* B. 17, 839. Oxyisoamylamin liefert bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd ein Terpen (Divalerylen):

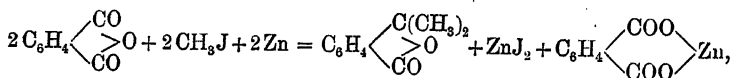


## XII. Synthesen durch gleichzeitige Abspaltung mehrerer Elemente in Form ihrer Wasserstoffverbindungen.

Gemische von Phthalsäureanhydrid und Halogenalkyl liefern bei der Reduktion Dialkylphthalide:



Als Reduktionsmittel dient Zinkstaub; derselbe wirkt im Verein mit dem abgespaltenen Wasser sekundär auf das Ausgangsmaterial ein, wodurch sich das obige Reaktionsschema in nachstehendes ändert:



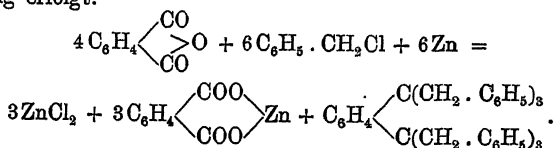
und zugleich ein grosser Theil des Halogenalkyls in Halogenzink und Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verwandelt wird. Die Ausbeuten sind in Folge dessen gering.



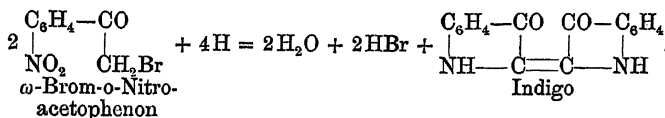
Kothe, \*A. 248, 56. \*B. 22, R 11. 100 g Phtalsäureanhydrid und 200 g Methyljodid liefern bei der Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub am Rückflusskühler 6 g Dimethylphtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ .

\*A. 248, 67. B. 22, R 12. Etwas besser ist die Ausbeute an Diäthylphtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ ; man erhält aus 100 g Phtalsäureanhydrid 10 g reine Substanz.

A. 248, 68. B. 22, R 12. Benzylehlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  reagiert nicht wie Methyljodid und Äthyljodid; unter heftiger Reaktion entsteht eine neue Verbindung, deren Bildung wahrscheinlich im Sinne nachstehender Gleichung erfolgt:



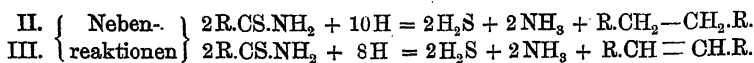
In der Methylgruppe halogenisirte o-Nitroacetophenone verwandeln sich durch Behandlung mit geeigneten Reduktionsmitteln leicht in Indigo:



Badische Anilin- und Sodafabrik, B. 16, 2540 P. Gewekohlt, A. 221, 330. Gewinnung von Indigo  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  durch Reduktion von in der Methylgruppe halogenisirten Derivaten des o-Nitroacetophenons  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Bei der Reduktion aromatischer Säurethiamide mit Zink und Salzsäure entstehen nicht ausschliesslich Basen der Benzylaminreihe, sondern gleichzeitig auch hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus der Reihe des Dibenzyls und Stilbens; allerdings überwiegt bei weitem die Bildung von Amin und die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen übersteigt nicht 1 %—2 % vom Gewichte des angewandten Thiamides. Die stattfindenden Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

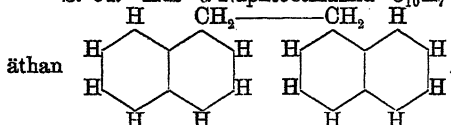




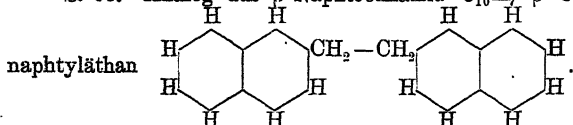
*Bamberger, Lodter, \*B. 21, 52.* Allgemeines über die Reduktion aromatischer Säurethiamide.

S. 55. Aus Benzoëthiamid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CS}.\text{NH}_2$  neben Benzylamin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  Stilben  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$  und Spuren von Dibenzyl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ .

S. 54. Aus  $\alpha$ -Naphtoëthiamid  $\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha-\text{CS}.\text{NH}_2$   $s-\alpha-\alpha$ -Dinaphtyl-



S. 55. Analog aus  $\beta$ -Naphtoëthiamid  $\text{C}_{10}\text{H}_7-\beta-\text{CS}.\text{NH}_2$   $s-\beta-\beta$ -Di-



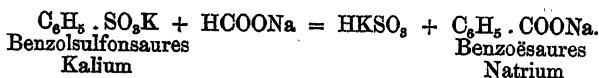
*Gattermann, Erhardt, B. 23, 1226.* Ueber die Umwandlung von Diazobenzolsulfat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNHSO}_4$  in Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5$  durch Zersetzung mit Kupferpulver, Eisenpulver oder Zinkstaub; aus Anilin lassen sich in dieser Weise 22% seines Gewichtes an Diphenyl erhalten. Eine ähnliche, aber geringere Ausbeuten liefernde Reaktion beschreiben *Culmann und Gasiorowsky, J. pr. 40, 97.*

Ueber die Synthese von Chinolinen unter Abspaltung von Wasser und Methan siehe Bd. II, 382—385.

### XIII. Synthesen durch Abspaltung anorganischer Säuren, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff.

#### 1. Synthese von Carbonsäuren.

Durch Schmelzen von sulfonsauren Alkalien mit ameisen-saurem Natrium gelingt es, die Sulfongruppe gegen Carboxyl zu vertauschen:



Da die Ausbeuten gering sind und eine grosse Auswahl zweckdienlicher Methoden zur Synthese von Carbonsäuren der

aromatischen Reihe zur Verfügung steht, so hat diese von V. MEYER im Jahre 1870 aufgefundenen Bildungsweise ausschliesslich theoretisches Interesse.

V. Meyer, A. 156, 273. Durch andauerndes Schmelzen eines Gemisches aus benzolsulfonsaurem Kalium  $C_6H_5 \cdot SO_3K$  und Ameisensaurem Natrium  $HCOONa$  unter stetem Umrühren erhält man das Natriumsalz der Benzoesäure  $C_6H_5 \cdot COOH$ ; das schwerer schmelzbare benzolsulfonsaure Natrium reagiert nicht in dieser Weise.

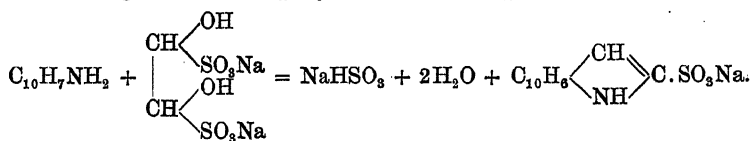
S. 274. Analog aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfonsaurem Kalium  $C_{10}H_7 \cdot \alpha \cdot SO_3K$   $\alpha$ -Naphtoesäure  $C_{10}H_7 \cdot \alpha \cdot COOH$ .

S. 275. Aus m-sulfobenzoësäurem Kalium  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOK} \\ (1) \\ \text{SO}_3K \\ (3) \end{matrix}$  18% der

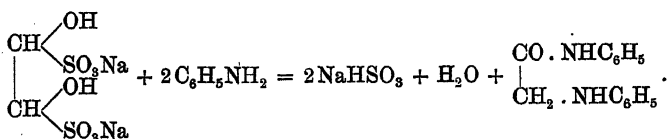
berechneten Menge an Isophtalsäure.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ (1) \\ \text{COOH} \\ (3) \end{matrix}$ . Siehe auch: v. Richter, B. 6, 879.

## 2. Synthese von Naphtindolsulfonsäuren.

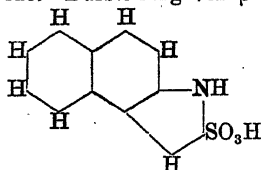
Glyoxal kondensiert sich in Form seiner Natriumbisulfidverbindung mit den Naphtylaminen zu Naphtindolsulfonsäuren:



Die Reaktion vollzieht sich beim Erwärmen des Ausgangsmaterials in verdünnt alkoholischer Lösung. Anilin, o- und p-Toluidin setzen sich unter diesen Versuchsbedingungen nicht in gleichem Sinne um, sondern liefern quantitativ Anilidoessigsäureanilide:

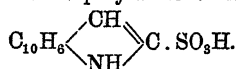


Hinsberg, B. 21, 113. Darstellung von  $\beta$ -Naphtindol- $\alpha$ -Sulfonsäure



aus  $\beta$ -Naphtylamin und Glyoxalnatriumbisulfid.

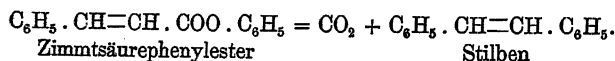
S. 116. Analog aus  $\alpha$ -Naphthylamin  $\alpha$ -Naphthindol- $\alpha$ -Sulfonsäure



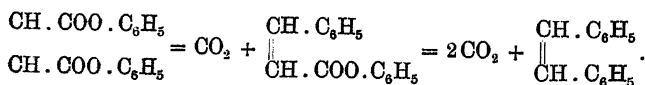
#### XIV. Synthesen durch Abspaltung organischer Säuren, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff und dergl.

##### 1. Abspaltung von Kohlensäureanhydrid.

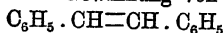
a. Beim Sieden spalten die Zimmtsäureester der Phenole Kohlensäureanhydrid ab und gehen in Kohlenwasserstoffe der Stilbenreihe über:



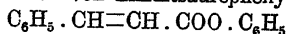
Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen die Fumarsäureester der Phenole; sie verwandeln sich durch aufeinander folgende Abgabe von Kohlensäureanhydrid zunächst in Zimmtsäureester, dann in Stilbene:



*Anschtz*, B. 18, 1945. Gewinnung von Stilben

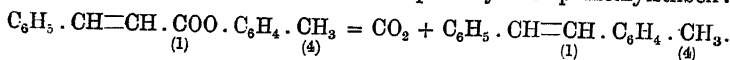


durch langsame Destillation von Zimmtsäurephenylester



unter gewöhnlichem Druck.

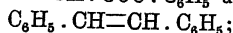
Auf gleiche Weise aus Zimmtsäure-p-Kresylester p-Methylstilben:



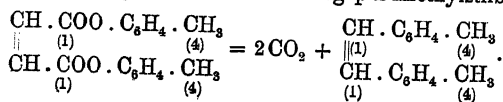
*Anschtz*, B. 18, 1945. *Anschtz*, *Wirtz*, B. 18, 1948. Aus Fumar-

säurephenylester  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  bildet sich bei der Destillation Zimmt-

säurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und Stilben

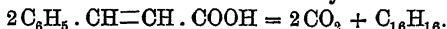


aus Fumarsäure-p-Kresylester entsteht analog p-Dimethylstilben:

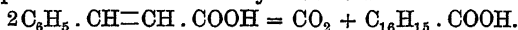


b. Säuren der Zimmtsäurereihe spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäureanhydrid ab unter Bildung von Kohlenwasserstoffen.

*Fittig, Erdmann, A. 216, 180.* Durch Erhitzen von Zimmtsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Distyrol:

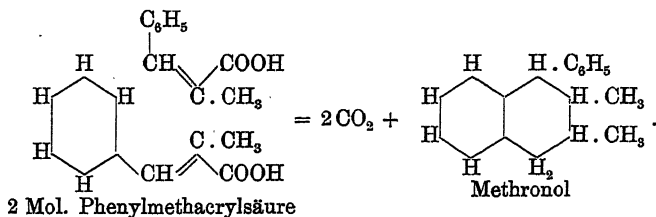


Als Nebenprodukt tritt hierbei Distyrensäure auf:



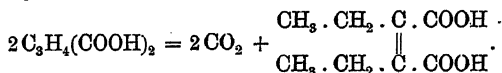
Anderweitige Angaben über Distyrole siehe: *Erlenmeyer, A. 135, 122. v. Miller, A. 189, 340. Engler, Leist, B. 6, 256. Krakau, B. 11, 1251.*

*Erdmann, A. 227, 249. B. 18, R. 228.* Aus  $\alpha$ -Methylzimmtsäure (Phenylmethacrylsäure) Methronol (Phenyldimethyltetrahydronaphtalin):



Ein der Distyrensäure entsprechendes Produkt entsteht hierbei nicht.

c. Anhaltendes Sieden verwandelt Citrakonsäure oder Citrakonsäureanhydrid in Diäthylfumarsäure (Xeronsäure) bzw. Diäthylfumarsäureanhydrid:

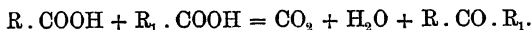
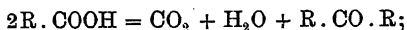


*Fittig, A. 188, 64. Roser, B. 15, 1321.* Darstellung von Xeronsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{COOH})_2$ .

2. Abspaltung von Kohlensäureanhydrid unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, Halogenwasserstoff u. dergl.

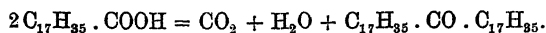
a. Synthese von Ketonen.

Durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und Wasser entsteht aus je zwei Molekülen der nämlichen oder zweier verschiedenen einbasischen Säuren ein Molekül eines Ketons:



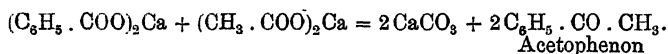
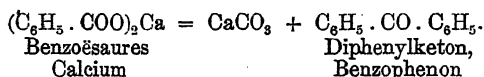
Bei manchen hochmolekularen Säuren tritt diese Umsetzung theilweise ein beim Destilliren unter gewöhnlichem

Drucke; so bildet sich aus Stearinsäure unter diesen Umständen Stearon (Diheptadecylketon):



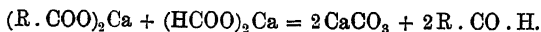
Beträchtlich erleichtert wird die Reaktion durch Zusatz von Phosphorpentoxyd; ein Gemisch aus Heptylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$  und Phosphorpentoxyd liefert schon beim Erhitzen auf  $180^\circ$  Oenanthon (Dihexylketon)  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$ .

Ganz allgemein gelingt die Synthese von Ketonen durch trockene Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der betreffenden Säuren:



In dieser Form war die Reaktion schon im vorigen Jahrhundert bekannt; sie ist somit unstreitig die älteste synthetische Methode überhaupt.

Nur in einem Falle erhält man durch dieses Verfahren keine Ketone, nämlich wenn als eines der beiden Kalksalze das der Ameisensäure, des Anfangsgliedes der Fettsäurereihe, Anwendung findet; dann entstehen Aldehyde:



Behufs Ausführung der Synthese breitet man die mit etwas Calciumcarbonat vermischten, scharf getrockneten Salze in einem eisernen Rohr in dünner Schicht aus, verbindet das vordere Ende des hinten verschlossenen Rohres mit einem Kühler und erhitzt in einem Verbrennungsofen allmählich von hinten nach vorn. Noch zweckmässiger ist es für alle bei 760 mm Druck oberhalb  $120^\circ$  siedenden Ketone, die trockene Destillation der Salze bei möglichst stark vermindertem Luftdrucke aus einer Retorte zu bewerkstelligen. Die Baryumsalze zersetzen sich leichter als die Calciumsalze und sind deshalb geeigneter.

Gewöhnlich ist die Menge der Nebenprodukte, namentlich bei Darstellung unsymmetrischer Ketone aus einem Gemische zweier verschiedenen Salze, sehr beträchtlich, und die Reinigung

der Produkte kann nur durch sorgfältige, oft wiederholte fraktionirte Destillation erzielt werden. Manchmal leistet auch die Fähigkeit vieler Ketone, ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Alkalien schwer lösliche Verbindungen einzugehen, gute Dienste.

An praktischer Bedeutung hat die Methode viel eingebüsst, seit man eine Reihe von aromatischen und fettaromatischen Ketonen nach der Synthese von FRIEDEL-CRAFTS (Bd. II, 152) und eine Anzahl anderer durch die Ketonspaltung aus alkylirten Acetessigestern (Bd. I, 118) darstellen kann.

*Schmidt*, \*B. 5, 598. *Krafft*, \*B. 12, 1666. \*15, 1693. Allgemeines über die Synthese von Ketonen.

*Kane*, J. pr. 15 (1838), 129. *Liebig*, A. 1, 223. *Fittig*, A. 110, 18. Ueber den Verlauf der trockenen Destillation von Calciumacetat oder Baryumacetat. Ausser Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entstehen dabei von Ketonen noch Methylacetone  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  und Aethylacetone  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ .

*Morley*, A. 78, 191. *Schirokoff*, *Saytzeff*, A. 196, 113. Aus Calcium- oder Baryumpropionat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  oder  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$  Diäthylketone  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$ .

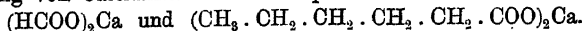
*Chancel*, A. 52, 296. *Kurtz*, \*A. 161, 206. *Friedel*, A. 108, 122. *Lamprecht*, A. 108, 183. *Oechsner*, B. 8, 1195. Aus Calciumbutyrat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  Dipropylketone (Butyron)  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$ ; das Kalksalz aus 500 g Buttersäure liefert 400 cem Rohdestillat, welches ausser Butyron noch die Ketone  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  enthält.

*Münch*, \*A. 180, 328. *Popoff*, B. 6, 1255 R. Aus isobuttersaurem Calcium  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$  Diisopropylketone  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CO}$ .

*Schmidt*, B. 5, 600. Bei der trockenen Destillation von isovaleriansaurem Calcium  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$  entsteht überwiegend Isovaleraldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  und nur wenig Diisobutylketone (Valeron)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2]_2\text{CO}$ .

*Brazier*, *Gossleth*, A. 75, 256. *Schmidt*, B. 5, 602. Aus capronsaurem Calcium oder Baryum  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  oder -Ba Diamylketone (Capron)  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$ .

*Lieben*, *Janecek*, A. 187, 130. Dasselbe Keton entsteht auch in erheblicher Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Capronaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  durch trockene Destillation einer Mischung von Calciumformiat und Capronat

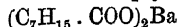


*Uslar*, *Seekamp*, A. 108, 179. Aus önanthsaurem Calcium  $(\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$

Dihexylketone (Oenanthon)  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$ .

*Kipping*, B. 23, R 502. 10 g Heptylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$ , 3 Minuten lang mit 6,5 g Phosphorpentoxyd auf  $180^\circ$  erhitzt, liefern 25% — 33% an Dihexylketone (Oenanthon)  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$ .

*Guckelberger*, A. 69, 201. Aus caprylsaurem Baryum



Diheptylketone (Caprylon)  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{CO}$ .

*Grimm*, A. 157, 270. Aus caprinsäurem Calcium ( $C_9H_{19} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca Dinonylketon (Caprion) ( $C_9H_{19}$ )<sub>2</sub>CO.

*Overbeck*, A. 84, 289. *Krafft*, B. 15, 1712. Aus laurinsäurem Calcium ( $C_{11}H_{23} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca Lauron ( $C_{11}H_{23}$ )<sub>2</sub>CO.

A. 84, 290. B. 15, 1713. Aus myristinsäurem Calcium ( $C_{13}H_{27} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca Myriston ( $C_{13}H_{27}$ )<sub>2</sub>CO.

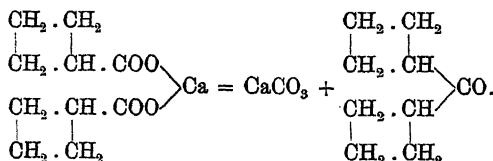
*Chuit*, B. 22. R. 763. Durch trockene Destillation von laktarinsäurem Calcium oder Baryum ( $C_{14}H_{29} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ba Laktaron ( $C_{14}H_{29}$ )<sub>2</sub>CO.

*Piria*, A. 82, 249. *Maskelyne*, J. 1855, 519. *Krafft*, B. 15, 1714. Aus palmitinsäurem Calcium ( $C_{15}H_{31} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca Palmiton ( $C_{15}H_{31}$ )<sub>2</sub>CO.

*Heintz*, J. 1855, 515; 516. *Krafft*, B. 15, 1715. *Kipping*, \*B. 23, R. 502. Bei der Destillation für sich liefert Stearinsäure  $C_{17}H_{35} \cdot COOH$  eine erhebliche Menge von Stearon ( $C_{17}H_{35}$ )<sub>2</sub>CO; bessere Ausbeute an Stearon erhält man durch trockene Destillation von stearinsäurem Calcium ( $C_{17}H_{35} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca. Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Phosphorpentoxyd auf 210° gewinnt man 40%–42% der berechneten Menge an Stearon.

*Brückner*, J. pr. 57 (1853), 17. *Nafzger*, A. 224, 237. Aus cerotinsäurem Blei ( $C_{26}H_{53} \cdot COO$ )<sub>2</sub>Pb Cerotinon ( $C_{26}H_{53}$ )<sub>2</sub>CO.

*Colman*, *Perkin*, B. 19, 3112. Tetramethylen-carbonsaures Calcium liefert bei der trockenen Destillation als Hauptprodukt Ditetramethylenketon:



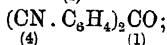
*Peligot*, A. 12, 41. *Chancel*, A. 72, 279. *Kéculé*, *Franchimont*, B. 5, 908. Benzophenon ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>CO aus benzoësaurem Calcium ( $C_6H_5 \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca;

als Nebenprodukt entsteht hierbei Anthrachinon  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} C_6H_4$ .

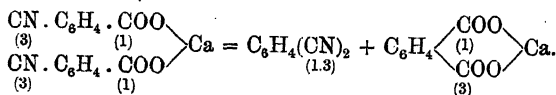
*Radziszewski*, B. 3, 198. *Popoff*, B. 6, 560 R. 6, 500. Aus phenyl-essigsäurem Calcium ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca Dibenzylketon ( $C_6H_5 \cdot CH_2$ )<sub>2</sub>CO.

*Fuchs*, B. 6, 1255. Di-p-Tolylketon ( $CH_3 \cdot C_6H_4$ )<sub>2</sub>CO aus p-tolylsäurem Calcium ( $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca. (4) (1)

*Brömme*, B. 20, 521. Bei der trockenen Destillation liefert p-cyanbenzoësaures Calcium ( $CN \cdot C_6H_4 \cdot COO$ )<sub>2</sub>Ca p-Dicyanbenzophenon (4) (1)

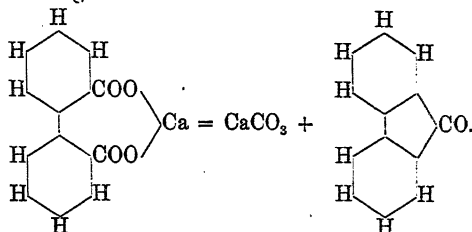


m-cyanbenzoësaures Calcium dagegen reagiert nicht normal, sondern zerfällt in m-Dicyanbenzol und isophthalsäures Calcium, bzw. die Spaltungsprodukte dieses Salzes, Benzol und Calciumcarbonat:

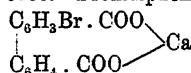




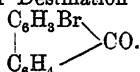
*Fittig, Ostermeyer, A. 166, 373. Schmitz, \*A. 193, 117.* o-Diphenylenketon durch langsame Destillation eines Gemisches aus 1 Thl. Diphensäure und 2 Thln. gebranntem Kalk:



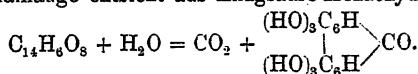
*Claus, Erler, B. 19, 3155.* Bromdiphensaures Calcium



liefert bei vorsichtiger Destillation 10% der theoretischen Ausbeute an Bromdiphenylenketon



*Barth, Goldschmidt, B. 12, 1247.* Durch kurzes Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge entsteht aus Ellagsäure Hexaoxydiphenylenketon:



*Schramm, B. 16, 1581.* Aus essigsäurem und propionsäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

*Friedel, J. 1857, 270. A. 108, 124. Grimm, A. 157, 251.* Aus einem gleichmolekularen Gemische von essigsäurem und buttersäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  Methylpropylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ; als Nebenprodukte ausser Propylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$  und anderen Gasen Dimethylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Methyläthylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  und Dipropylketon  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$ .

*Münch, A. 180, 336.* Aus essigsäurem und isobuttersäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$  Methylisopropylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

*Völker, B. 8, 1019.* Aus propionsäurem und buttersäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  Aethylpropylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

*Williamson, A. 71, 86. J. 1851, 512.* Aus essigsäurem und isovaleriansäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$  Methylisobutylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

*Schmidt, B. 5, 604.* Aus essigsäurem und isobutylessigsäurem Calcium  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  und  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$  Methylisomylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

*Städeler, J. 1857, 359.* Aus essigsäurem und önanthsaurem Calcium  $(\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  Methylhexylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ .

*Krafft*, B. 15, 1695. Aus essigsäurem und pelargonsäurem Calcium  $(C_8H_{17}.COO)_2Ca$  Methyl-n-Oktylketon  $CH_3.CO.C_8H_{17}$ .

*Fuchs*, B. 8, 1683 R. Aus einem Gemische von isobuttersäurem und önanthsäurem Calcium  $[(CH_3)_2CH.CO.O]_2Ca$  und  $(C_9H_{13}.COO)_2Ca$  Isopropylhexylketon  $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$ .

*Gorup, Grimm*, A. 157, 275. Aus essigsäurem und caprinsäurem Calcium  $(C_8H_{19}.COO)_2Ca$  Methylonylketon  $CH_3.CO.C_9H_{19}$ .

*Krafft*, B. 15, 1708. Aus essigsäurem und undecylsäurem Baryum  $(C_{10}H_{21}.COO)_2Ba$  Methyldecylketon  $CH_3.CO.C_{10}H_{21}$ .

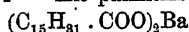
*Krafft*, B. 12, 1667. Aus essigsäurem und laurinsäurem Baryum  $(C_{11}H_{23}.COO)_2Ba$  Methylundecylketon  $CH_3.CO.C_{11}H_{23}$ .

*Krafft*, B. 15, 1700. Aus essigsäurem und tridecylsäurem Baryum  $(C_{12}H_{25}.COO)_2Ba$  Methyldecylketon  $CH_3.CO.C_{12}H_{25}$ .

*Krafft*, B. 12, 1669. Aus essigsäurem Baryum mit myristinsäurem Baryum  $(C_{13}H_{27}.COO)_2Ba$  Methyltridecylketon  $CH_3.CO.C_{13}H_{27}$ ;

B. 15, 1707 — mit pentadecylsäurem Baryum  $(C_{14}H_{29}.COO)_2Ba$  Methyltetradecylketon  $CH_3.CO.C_{14}H_{29}$ ;

B. 12, 1671; 15, 1724 — mit palmitinsäurem Baryum

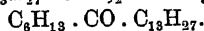


Methylpentadecylketon  $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$ ;

B. 15, 1707 — mit margarinsäurem Baryum  $(C_{16}H_{33}.COO)_2Ba$  Methylhexadecylketon  $CH_3.CO.C_{16}H_{33}$ .

B. 12, 1672; 15, 1724 — mit stearinsäurem Baryum  $(C_{17}H_{35}.COO)_2Ba$  Methylheptadecylketon  $CH_3.CO.C_{17}H_{35}$ .

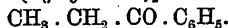
*Krafft*, B. 15, 1717. Aus heptylsäurem und myristinsäurem Baryum  $(C_6H_{13}.COO)_2Ba$  und  $(C_{13}H_{27}.COO)_2Ba$  Hexyltridecylketon



S. 1718. Aus heptylsäurem Baryum  $(C_6H_{13}.COO)_2Ba$  mit palmitinsäurem Baryum  $(C_{15}H_{31}.COO)_2Ba$  Hexylpentadecylketon  $C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$  und mit stearinsäurem Baryum  $(C_{17}H_{35}.COO)_2Ba$  Hexylheptadecylketon  $C_6H_{13}.CO.C_{17}H_{35}$ .

*Friedel*, J. 1857, 270. Aus einem Gemische von essigsäurem und benzoësaurem Calcium  $(CH_3.COO)_2Ca$  und  $(C_6H_5.COO)_2Ca$  Methylphenylketon (Acetophenon)  $CH_3.CO.C_6H_5$ .

*Barry*, B. 6, 1006. Aus propionsäurem und benzoësaurem Calcium  $(CH_3.CH_2.COO)_2Ca$  und  $(C_6H_5.COO)_2Ca$  Aethylphenylketon



*Radziszewski*, B. 3, 198. Aus essigsäurem und phenylessigsäurem Baryum  $(CH_3.COO)_2Ba$  und  $(C_6H_5.CH_2.COO)_2Ba$  Methylbenzylketon  $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5$ .

*Buchka, Irish*, B. 20, 1766. Aus essigsäurem und m-toluylsäurem Baryum  $(CH_3.C_6H_4.COO)_2Ba$  Methyl-m-Tolylketon  $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ .

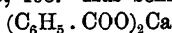
(3)

(1)

(1)

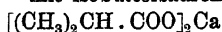
(3)

*Schmidt, Fiesberg*, B. 6, 498. Aus benzoësaurem Calcium



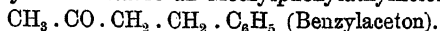
mit buttersäurem Calcium  $(CH_3.CH_2.CH_2.COO)_2Ca$  Propylphenylketon  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ ,

*Popoff*, B. 6, 1255 — mit isobuttersäurem Calcium



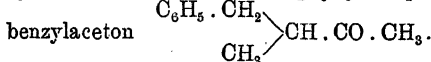
Isopropylphenylketon  $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_5$ .

*Jackson*, B. 14, 890. Ein Gemisch von einem Aequivalent hydrozimmtsäurem Calcium  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Ca$  mit 2 Aeq. essigsäurem Calcium liefert bei der trockenen Destillation etwa  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte der angewandten Hydrozimmtsäure an Methylphenyläthylketon



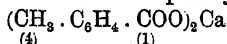
*Popoff*, A. 162, 153. Aus isovaleriansäurem und benzoësäurem Calcium  $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COO]_2Ca$  und  $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca$  Isobutylphenylketon  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

*v. Miller, Rohde*, B. 23, 1884. Aus essigsäurem und  $\alpha$ -methylhydrozimmtsäurem Calcium  $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COO]_2Ca$   $\alpha$ -Methyl-



*Radziszewski*, B. 6, 489. \*8, 757. Aus benzoësäurem und phenyl-essigsäurem Calcium  $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca$  und  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Ca$  Phenylbenzylketon (Desoxybenzoin)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

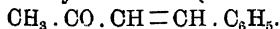
B. 6, 810. Aus benzoësäurem und p-toluylsäurem Calcium



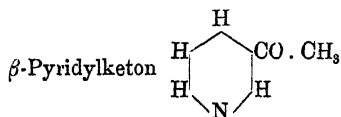
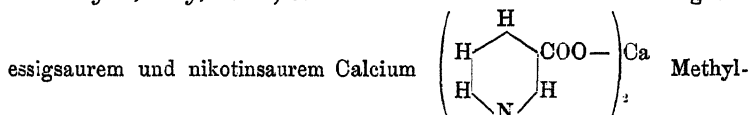
Phenyl-p-Tolylketon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

(1) (4)

*Engler, Leist*, B. 6, 254. Ein Gemisch von essigsäurem und zimmtsäurem Calcium  $(C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COO)_2Ca$  liefert 35% vom Gewichte des letzteren Salzes an Benzylidenacetone (Zimmtsäuremethylketon)



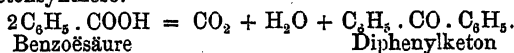
*Engler, Kiby*, B. 22, 597. Durch Destillation einer Mischung von



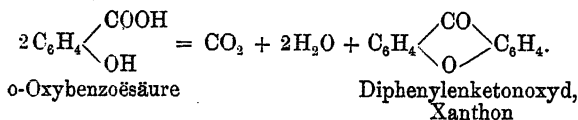
## b. Synthese von Diphenylketonoxyden, Xanthonen.

Die Bildung von Xanthonen schliesst sich unmittelbar an die eben besprochene Synthese von Ketonen an; denn sie beruht auf der nämlichen Reaktion, welche nur in diesem Falle, wo aromatische Oxyssäuren als Ausgangsmaterial dienen, noch begleitet ist von einer Verätherung zweier Phenolreste unter Abspaltung von Wasser:

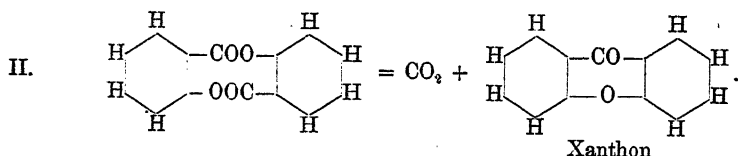
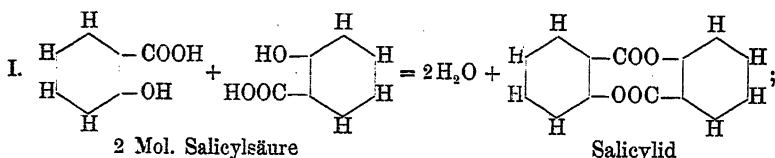
### a. Ketonsynthese:



## b. Xanthonsynthese:

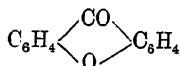


Nur solche Phenolcarbonsäuren sind zu dieser Kondensation befähigt, welche ein Hydroxyl in Orthostellung zum Carboxyl besitzen; für solche scheint die Methode allgemein zu gelten. Durch Destillation von Oxycarbonsäuren entstehen nur geringe Mengen von Xanthonen; im Jahre 1883 jedoch veröffentlichte PERKIN ein Verfahren, welches befriedigende Ausbeuten giebt; hiernach werden die Oxyssäuren mit Essigsäureanhydrid zusammen destillirt; dabei verläuft der Prozess in zwei Phasen:



Perkin, \*B. 16, 339. Ein Gemisch von Salicylsäure mit so viel Essigsäureanhydrid, dass in der Wärme klare Lösung eintritt, wird aus einer Retorte langsam destillirt; zuerst gehen Essigsäure und Essigsäureanhydrid, dann Xanthon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  über; durch Umkrystallisiren des Rohprodukts aus Alkohol erhält man eine Ausbeute von 30%—40% der berechneten Menge.

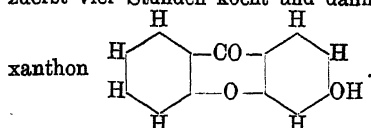
Klepl, J. pr. 28, 217. Ueber die Bildung von Xanthon



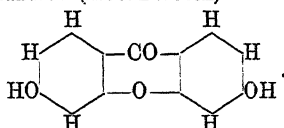
bei der Destillation von Salicylsäure.

Gräbe, \*A. 254, 290. Wenn man 6 g Salicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  <sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup> und 5 g  $\beta$ -Resorcyssäure  $(\text{HO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$  <sup>(2,4)</sup> <sup>(1)</sup> mit 12 g Essigsäureanhydrid

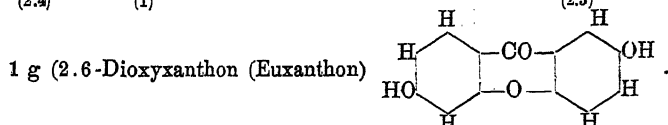
zuerst vier Stunden kocht und dann destillirt, so erhält man 1 g m-Oxy-



*Bistrzycki, v. Kostanecki*, B. 18, 1986. *Gräbe*, \*A. 254, 301. Durch achtstündiges Kochen gleicher Theile  $\beta$ -Resorecylsäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  und Essigsäureanhydrid und nachherige Destillation 4% der berechneten Menge an 3.6-Dioxyxanthon (Isoeuxanthon)

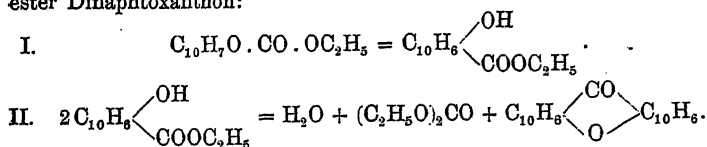


*Gräbe*, B. 22, 1405. \*A. 254, 298. Analog aus 5 g  $\beta$ -Resorecylsäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  und 6 g Hydrochinoncarbonsäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$



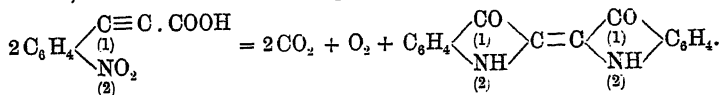
*Bistrzycki, v. Kostanecki*, B. 18, 1986. Aus p-Homosalicylsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$  Dimethylxanthon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$

*Bender*, B. 19, 2266. (13, 696.) Aus Kohlensäureäthyl- $\alpha$ -Naphthyl-ester Dinaphtoxanthon:



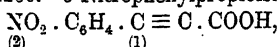
### c. Synthese von Indigoderivaten.

o-Nitrophenylpropionsäure geht beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung mit schwachen Reduktionsmitteln, wie Traubenzucker, Milchzucker und dergl., in Indigo über:

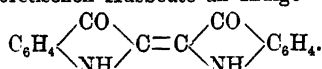


Unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indigo ist diese, von *BAEYER* im Jahre 1880 aufgefundene, eine der am glattesten verlaufenden; sie scheint auch auf Derivate der o-Nitrophenylpropionsäure übertragbar zu sein.

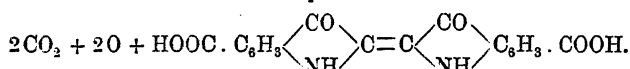
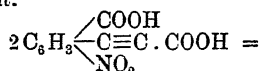
Baeyer, B. 13, 2260. o-Nitrophenylpropionlsäure



in alkalischer Lösung mit Traubenzucker oder Milchsücker erwärmt, liefert 60% der theoretischen Ausbeute an Indigo

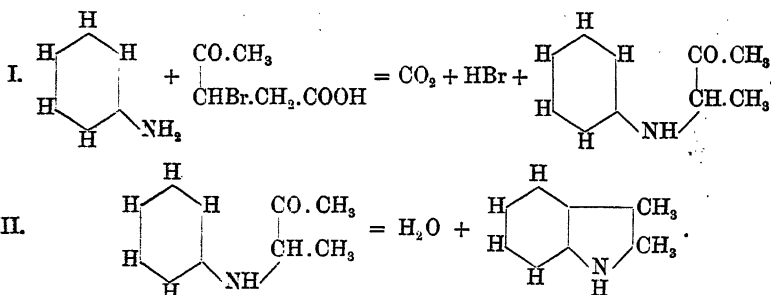


Löw, B. 18, 950. Darstellung von Indigodicarbonsäure: eine sehr verdünnte Lösung von o-nitrophenylpropioncarbonsaurem Natrium wird unter allmählichem Zusatz von Traubenzucker und Natronlauge bis zu bleibender Alkalinität erwärmt und dann durch Ansäuern die Indigodicarbonsäure ausgefällt:



#### d. Synthese von Indolen.

L. WOLFF fand im Jahre 1888, dass Anilin sich mit Bromlävulinsäure zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol kondensirt:

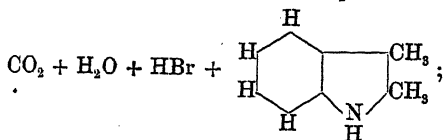
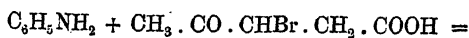


Die Reaktion gilt allgemein für primäre aromatische Amine; sekundäre setzen sich gleichfalls in analoger Weise, aber weniger glatt, um, und es scheinen auch an Stelle der Bromlävulinsäure andere Substanzen mit der Atomgruppe CO—

CH(Cl, Br)— für diese Synthese verwendbar zu sein. Die Ausbeuten sind in einigen Fällen so gut, dass das Verfahren sich als Darstellungsmethode eignet.

Wolff, \*B. 20, 429. \*21, 124. Beim Erwärmen eines Gemisches von 3 Thln. Anilin und 1 Thl. Bromlävulinsäure auf dem Wasserbade

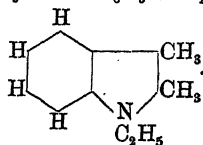
entsteht unter lebhafter Kohlensäureentwicklung  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol und bromwasserstoffsäures Anilin:



die Ausbeute beträgt 65 %—75 % der Theorie.

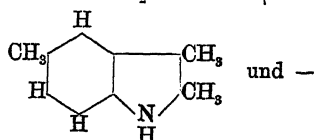
B. 21, 3363. Auf gleichem Wege aus Aethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$

in geringer Ausbeute N-Aethyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol

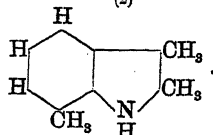


B. 21, 124; 3361. Ebenso aus p-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und Brom-

lävulinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$   $\alpha$ - $\beta$ -3-Trimethylindol



B. 21, 3362 — aus o-Toluidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$   $\alpha$ - $\beta$ -1-Trimethylindol



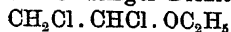
S. 3365. Aus  $\alpha$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-NH}_2$   $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -Naphth-

indol  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$  und —

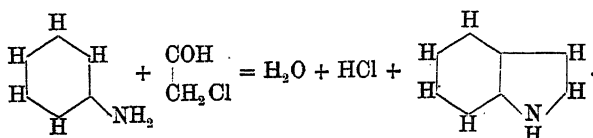
S. 3363 — aus  $\beta$ -Naphthylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-NH}_2$   $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -Naphth-

indol  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ .

Berlinerblau, B. 20, R 328. Indol erhält man, wenn man 1 Mol. Chloraldehyd  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$  oder billiger Dichloräther



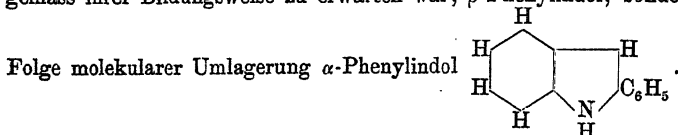
mit 4 Mol. Anilin am Rückflusskühler kocht und nach Abtreiben der flüchtigen Substanzen den Rückstand mehrere Stunden auf  $210^\circ$ — $230^\circ$  erhitzt:



Die Ausbeute bleibt weit hinter der theoretischen zurück.

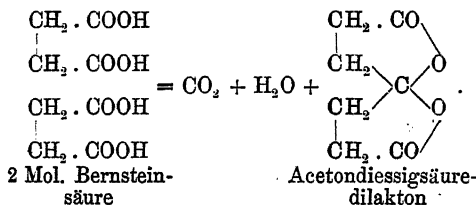
*Berlinerblau*, Polikiev, B. 20, R 329. Ueber die Zwischenprodukte bei obiger Indolsynthese.

Wolff, B. 21, 124. E. Fischer, Schmidt, B. 21, 1071. Nachweis, dass die von Möhlau (B. 15, 2480) aus Anilin und Phenacylbromid (*o*-Bromacetophenon)  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  dargestellte und Diphenyldiisindol genannte Substanz nicht die Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , sondern nur die halbe Molekulargröße  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$  hat und ein Phenylindol ist, jedoch nicht, wie gemäss ihrer Bildungsweise zu erwarten war,  $\beta$ -Phenylindol, sondern in



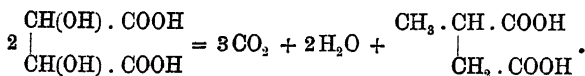
#### e. Vereinzelte synthetische Bildungsweisen.

Wenn Bernsteinsäure 5–6 Stunden im Sieden erhalten wird, so entsteht als Hauptprodukt — 43%–46% der theoretischen Ausbeute — das Dilakton der Acetondiessigsäure:



Folhard, \*A. 253, 206. Darstellung von Acetondiessigsäure.

Beim Erhitzen von Weinsäure in wässriger Lösung unter Druck auf 150° bildet sich Brenzweinsäure:



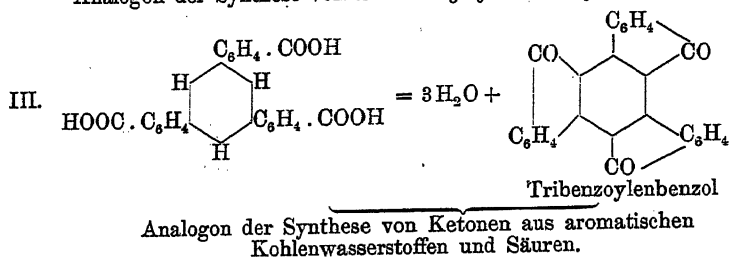
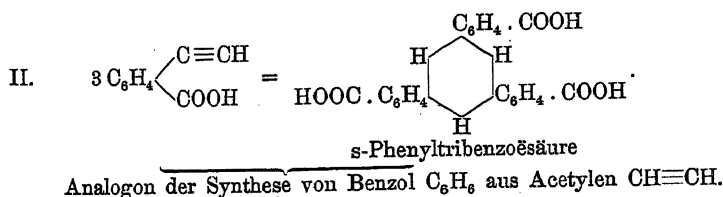
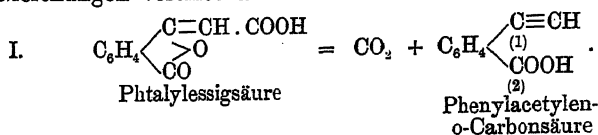
Wedard, B. 22, R 105. Bildung von Brenzweinsäure aus Weinsäure.

Ueber die Entstehung von Brenzweinsäure aus Weinsäure durch trockene Destillation oder Erhitzen mit Eisessig siehe



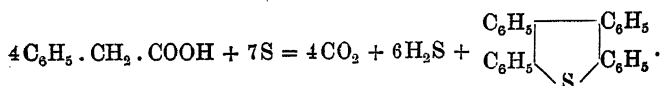
BÉCHAMP, J. 1870, 669. SACC, J. 1870, 669, aus Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\text{CO.COOH}$  BÖTTINGER, A. 172, 250. B. 8, 839; 18, 611. ERLÉNMEYER, B. 18, 994.

Durch Erwärmen von Phtalylessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf  $100^\circ$  entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung  $(\text{C}_9\text{H}_4\text{O})_x$ ; dasselbe ist wahrscheinlich als Tribenzoylenbenzol aufzufassen, welches seine Bildung drei aufeinanderfolgenden Prozessen verdankt, wie sie die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Gabriel, Michael, B. 10, 1557. 11, 1008. Darstellung von Tribenzoylenbenzol; dasselbe entsteht auch schon als Nebenprodukt bei der Synthese der Phtalylessigsäure; über seine Bildung aus Phtalsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$  und Malonsäureester  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  oder Acetessigester  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in Gegenwart von Natriumacetat siehe Gabriel, Michael, B. 14, 925.

Wird Phenylessigsäure mit Schwefel auf  $260^\circ$  erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Tetraphenylthiophen:

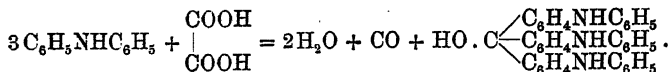


Ziegler, B. 23, 2473. Darstellung von Tetraphenylthiophen.

3. Abspaltung von Säuren der Fettsäurereihe, mit oder ohne gleichzeitige Abspaltung anderer Atomgruppen.

I. Abspaltung von Ameisensäure. Gewöhnlich tritt die Ameisensäure nicht als solche aus, sondern sie zerfällt unter den obwaltenden Versuchsbedingungen in Wasser und Kohlenoxyd:  $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ .

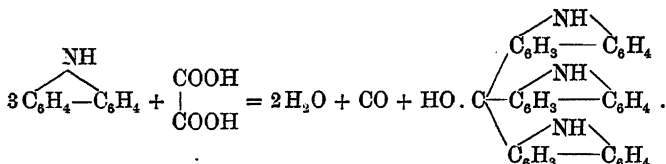
Diphenylamin liefert beim andauernden Erhitzen mit Oxalsäure auf  $110^\circ$ — $120^\circ$  Diphenylaminblau (Triphenylpararosanilin):



Analog reagiert das Carbazol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle \text{NH}$ .

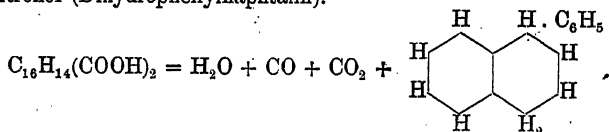
Girard, de Laire, J. 1867, 963. Darstellung von Diphenylaminblau (Triphenylpararosanilin)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$ .

Suida, B. 12, 1403. Bamberger, Müller, \*B. 20, 1904. Durch Zusammenschmelzen von Carbazol mit wasserfreier Oxalsäure in spärlicher Ausbeute Carbazolblau:

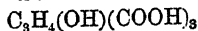


Ueber die Darstellung von Aurin aus Phenol und Oxalsäure (KOLBE, SCHMITT, A. 119, 169), welche vielleicht auf einem analogen Prozess beruht, siehe Bd. II, 294.

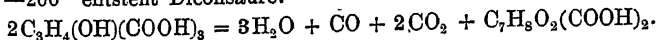
Fittig, A. 206, 47; 64.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isotropasäure zerfallen bei sehr langsamer Destillation fast glatt in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Atronol (Dihydrophenylnaphtalin):



Hergt, J. pr. 8, 372. Beim Erhitzen von Citronensäure

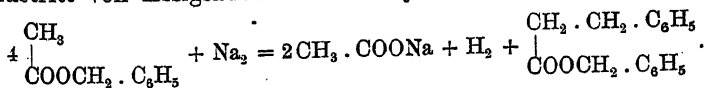


oder Aconitsäure  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{COOH})_3$  mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $190^\circ$ — $200^\circ$  entsteht Diconsäure:

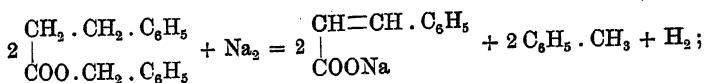


## II. Abspaltung von Essigsäure, Propionsäure u. s. w.

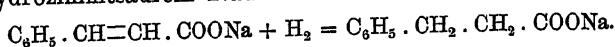
a. Natrium wirkt auf Benzylessigester in ganz anderer Weise ein als auf die Essigester einfacher Fettalkohole; unter Austritt von Essigsäure entsteht Hydrozimmtsäurebenzylester:



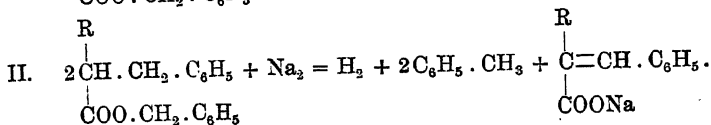
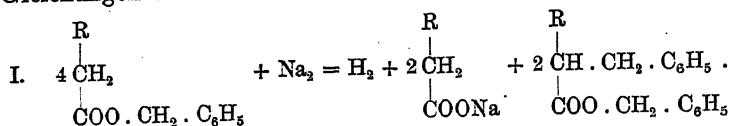
Sekundär wird der Hydrozimmtsäureester in zimmtsäures Natrium und Toluol verwandelt:



schliesslich wird durch den in der Reaktionsmasse auftretenden nascirenden Wasserstoff ein Theil des zimmtsäuren Natriums zu hydrozimmtsäurem Natrium reduziert:



Allgemein lässt sich der Verlauf der Einwirkung des Natriums auf die Benzylester fetter Säuren durch folgende Gleichungen ausdrücken:

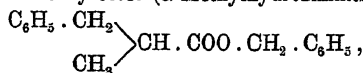


Diese theoretisch sehr interessante Bildungsweise kommt als Darstellungsmethode nicht in Betracht.

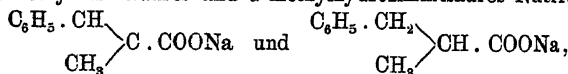
Conrad, Bischoff, A. 204, 200. Allgemeines über die Umsetzung zwischen Natrium und Fettsäurebenzylestern.

Conrad, Hodgkinson, A. 193, 300. Hodgkinson, A. 201, 166. Aus Essigsäurebenzylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  Hydrozimmtsäurebenzylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sekundär zimmtsäures und hydro-

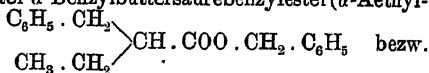
zimmtsaures Natrium  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COONa}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ ; ganz analog aus Propionsäurebenzylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\alpha$ -Benzylpropionsäurebenzylester ( $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäurebenzylester)



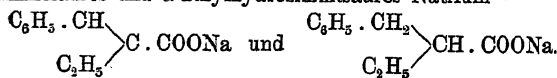
bezw.  $\alpha$ -methylzimmtsaures und  $\alpha$ -methylhydrozimmtsaures Natrium



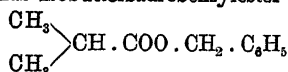
sowie aus Buttersäurebenzylester  $\alpha$ -Benzylbuttersäurebenzylester ( $\alpha$ -Äthylhydrozimmtsäurebenzylester)



$\alpha$ -äthylzimmtsaures und  $\alpha$ -äthylhydrozimmtsaures Natrium



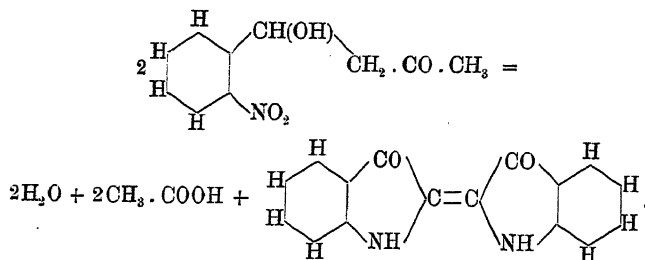
A. 201, 169. Aus Isobuttersäurebenzylester



$\alpha$ -Benzylisobuttersäurebenzylester (Dimethylbenzylelessigsäurebenzylester)

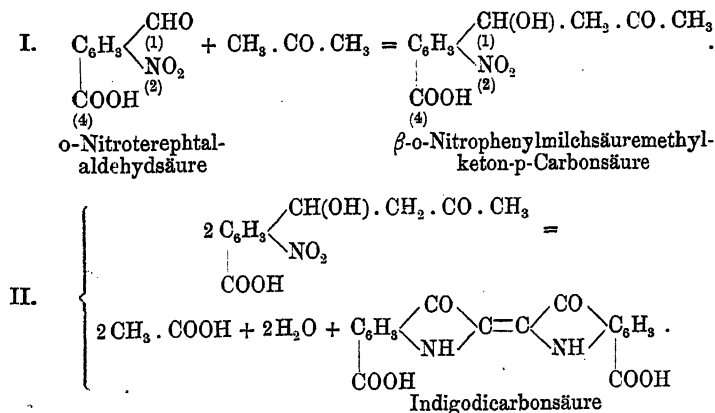
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und dessen Umwandlungsprodukte durch weitere Einwirkung von Natrium.

b.  $\beta$ -o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon kondensirt sich in Gegenwart verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure zu Indigo:



Die Reaktion ist auf eine grosse Anzahl von Derivaten des  $\beta$ -o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons übertragbar und häufig ist es nicht einmal erforderlich, von dem fertigen Keton auszugehen, sondern es genügt als Ausgangsmaterial ein Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd oder einem Derivate desselben

mit Aceton, welches allmählich mit Natronlauge versetzt wird, die zuerst die Kondensation zum Milchsäuremethylketon und hiernach zum Indigoabkömmling in einer Operation bewirkt:



Das Verfahren, von BAEYER und DREWSSEN im Jahre 1882 veröffentlicht, liefert häufig gute Ausbeuten und hat mehrfach Anwendung als synthetische Darstellungsmethode von Indigo-derivaten gefunden.

Baeyer, Drowsen, \*B. 15, 2860. 1 Thl. β-o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  löst man in 150 Thln.

heissem Wasser und giebt nach dem Erkalten so lange tropfenweise Natronlauge hinzu, bis die Lösung bleibend alkalisch reagirt; nach dem Absetzen filtrirt man den Indigo ab, welcher durch Auswaschen mit kochendem Wasser völlig rein wird; die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Statt fertigen Milchsäuremethylketons kann man, jedoch unvorthellhaft, eine Mischung von o-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und

Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  verwenden; o-Nitrocinnamylmethylketon  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

liefert dagegen keinen Indigo.

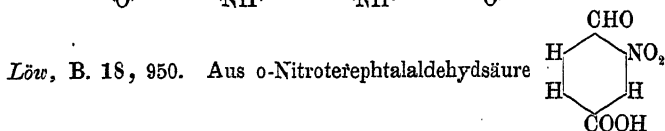
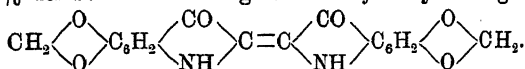
Einhorn, Hess, B. 17, 2019. Durch Kondensation mit Natronlauge aus o-Nitrocuminol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$  und Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Diisopropylindigo  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

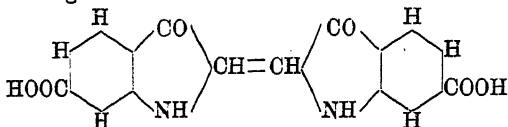
Liebermann, Haber, \*B. 23, 1566. Analog aus o-Nitropiperonal

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  und Aceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

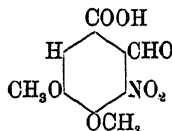
60%—70% der berechneten Menge an Bidioxymethylenindigo



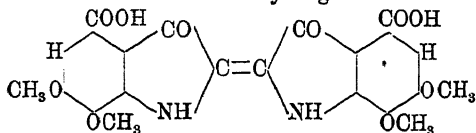
und Aceton Indigodicarbonsäure



*Liebermann*, B. 19, 352. Aus Nitroopiansäure

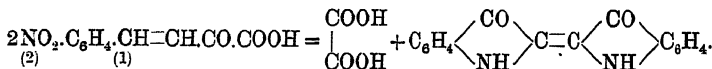


und Aceton  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  mit Natronlauge oder besser mit Barytwasser in mangelhafter Ausbeute Tetramethoxyindigodicarbonsäure

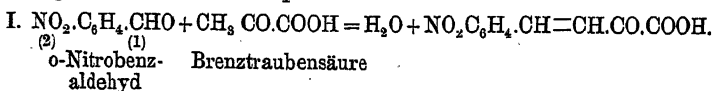


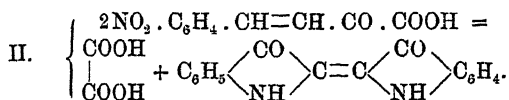
#### 4. Abspaltung von Oxalsäure.

In gleicher Weise, wie man aus dem Kondensationsprodukt des o-Nitrobenzaldehydes mit Aceton, dem o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon, durch Abspaltung von Essigsäure Indigo erhält, so gelingt dies auch aus dem Kondensationsprodukte dieses Aldehydes mit Brenztraubensäure, der o-Nitrocinnamylameisensäure, durch Abspaltung von Oxalsäure:

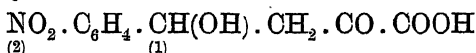


Die Versuchsbedingungen sind die nämlichen und auch hier kann man beide Prozesse, die Vereinigung des Nitroaldehydes mit der Brenztraubensäure und die Kondensation zum Indigoderivat in einer Operation ausführen:

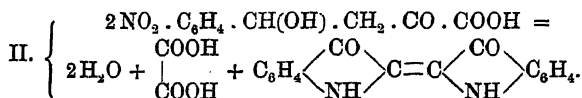
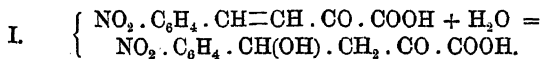




Das Verfahren ist ebenso allgemein als Darstellungsmethode verwendbar, wie das vorhergehende und wurde von **BAEYER** und **DREWSSEN** gleichzeitig mit diesem veröffentlicht; ob die Analogie der beiden Methoden eine vollständige ist in der Art, dass nicht die ungesättigte Verbindung, also die *o*-Nitrocinnamylameisensäure, sondern die unbeständige  $\gamma$ -*o*-Nitrophenyl- $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Ketobuttersäure



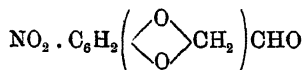
zu Indigo sich kondensirt, erscheint zweifelhaft; denn die Synthese gelingt thatsächlich leichter mit fertiger *o*-Nitrocinnamylameisensäure, als mit dem Gemische von *o*-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure und doch müsste im erstgenannten Falle zuerst Wasser aufgenommen und dann wieder zugleich mit Oxalsäure abgespalten werden:



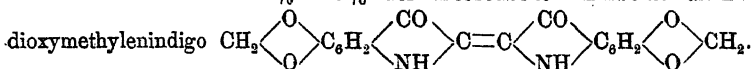
*Baeyer, Drewsen, B. 15, 2862.* Ein Gemisch von *o*-Nitrobenzaldehyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  und Brenztraubensäure wird durch verdünnte Natron-

(2) (1) lauge zu Indigo  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  kondensirt; noch besser verläuft die Reaktion, wenn man das intermediäre Kondensationsprodukt, die *o*-Nitrocinnamylameisensäure  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , als Ausgangsmaterial verwendet. (2) (1)

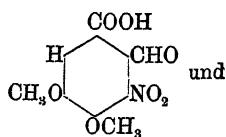
*Liebermann, Haber, \*B. 23, 1566.* Aus *o*-Nitropiperonal



und Brenztraubensäure 60%—70% der theoretischen Ausbeute an Bi-

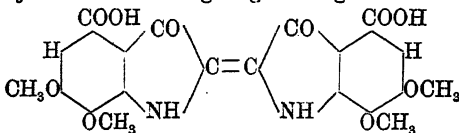


*Liebermann*, B. 19, 352. Aus Nitroopiansäure



Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  in geringer Menge Tetramethoxy-

indigodicarbonsäure



Bei manchen Synthesen, welche zu Substanzen mit der Atomgruppe  $-\text{CO} \cdot \text{COOH}$  im Molekül führen, spaltet sich unter den Versuchsbedingungen sekundär diese Gruppe in Form von Oxalsäure  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$  ab; Beispiele hierfür siehe: Bd. II, 251; 355.



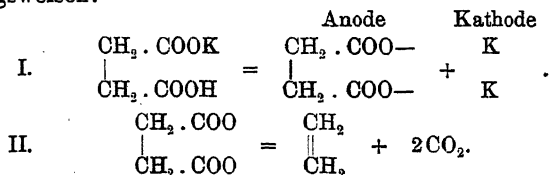
## VI.

### Synthesen durch Elektrolyse.

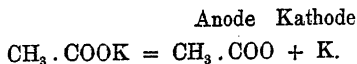
Für elektrolytisch-synthetische Zwecke kommen von Kohlenstoffverbindungen nur die Alkalisalze organischer Säuren und zwar in wässrigen Lösungen, worin sie gute Leiter des elektrischen Stromes sind, in Betracht.

Die Ionen dieser Verbindungen sind das Metallatom und der Säurerest; bei geschlossenem Strome wandern die Ionen nach den Elektroden und zwar das Metallion nach der Kathode (negativen Elektrode), das andere Ion, also der Säurerest, nach der Anode (positiven Elektrode). Die an den Elektroden zur Abscheidung kommenden Ionen verhalten sich genau wie durch chemische Reaktionen verfügbar gemachte Reste unter den gleichen Umständen. Das Verhalten des Metalliones ist für die hier zu besprechenden Fragen gleichgültig. Als für sich nicht existenzfähiger Rest reagiert das Säureion entweder mit dem Lösungswasser, oder es wirken mehrere Säurereste auf einander ein oder es tritt einfacher Zerfall ein, immer natürlich vorausgesetzt, dass die Substanz der Elektrode dem Säurerest gegenüber indifferent ist.

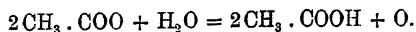
Der letztgenannte Fall, welcher beispielsweise beim bernsteinsäuren Kalium eintritt, führt zu keinen synthetischen Bildungsweisen:



Die beiden erstgenannten Fälle mögen der Einfachheit halber an dem Beispiel des essigsauren Kaliums dargelegt werden:

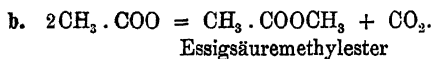
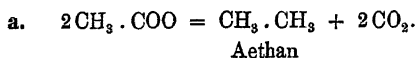


Fall I. Umsetzung des Säurerestes mit dem Lösungswasser:



Zum Theil entweicht der neben der regenerirten Säure im Entstehungszustande auftretende Sauerstoff gasförmig, zum Theil bewirkt er Nebenreaktionen, deren Art und Betrag von der Natur des elektrolysirten Säuresalzes abhängt.

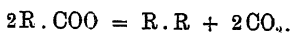
Fall II. Gegenseitige Einwirkung der Säureionen; dieselbe verläuft im Wesentlichen nach zwei Richtungen:



Wenn die Lösung des Salzes verdünnt ist, so sind die Verhältnisse für das Zustandekommen von Fall I günstig, da die Ionen sofort bei ihrer Abscheidung auf Wassermoleküle treffen. Ist dagegen die Lösung concentrirt, so treffen die Ionen überwiegend auf ihresgleichen und nicht auf Wassermoleküle; es werden also die chemischen Umsetzungen sich überwiegend zwischen den Ionen abspielen. In der gleichen Richtung wirkt eine grosse Stromdichte an der Anode; denn je grösser die Stromdichte, desto grösser die Anzahl der auf ein und denselben Raum zusammengedrängten Ionen, somit desto grösser die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der Ionen unter sich und nicht mit Wassermolekülen. Von den beiden durch die Einwirkung der Säureionen auf einander bedingten Umsetzungen überwiegt a., die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die andere, b., weitaus, so dass die Ester nur als untergeordnete Nebenprodukte auftreten.

Auf dieser Entstehung von Kohlenwasserstoffen beruht nun

die Verwendung der Elektrolyse von Säuresalzen zu synthetischen Zwecken, der Aufbau von Kohlenwasserstoffen durch Aneinanderlagerung je zweier Kohlenwasserstoffreste aus zwei zersetzten Säuremolekülen im Sinne der allgemeinen Gleichung

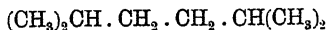


Den aus obigen Darlegungen sich unmittelbar ergebenden Regeln für die praktische Ausführung elektrolytischer Synthesen bleiben noch einige Vorsichtsmassregeln hinzuzufügen. Die zu elektrolysirenden Salzlösungen dürfen keine Chloralkalien enthalten; andernfalls entstehen durch das als Ion abgespaltene Chlor störende Nebenprodukte; ferner muss durch Kühlung ein beträchtliches Ansteigen der Temperatur vermieden werden; denn auch unter den geeignetsten Versuchsbedingungen reagirt immer ein Theil der Säureionen mit Wasser unter Abspaltung von Sauerstoff, dessen oxydirende Wirkung mit der Höhe der Temperatur rasch zunimmt und viele sekundäre Zersetzungsprodukte erzeugt; schliesslich darf die Elektrolyse nur kurze Zeit dauern, weil durch die nicht zu umgehenden Nebenreaktionen die ursprünglich reine Salzlösung bald soweit verunreinigt wird, dass bei längerer Fortsetzung des Prozesses die Ausbeute an den gewünschten Kohlenwasserstoffen fast auf Null herabsinkt. Vorerst sind nur Salze der Fettsäuren mit Erfolg elektrolysirt worden; aromatische Säuren haben lediglich sekundäre Zersetzungsprodukte geliefert, anscheinend, weil bei ihnen nur der Fall I sich verwirklicht.

Die Elektrolyse der Kaliumsalze fetter Säuren wurde zuerst von KOLBE im Jahre 1849 ausgeführt; merkwürdiger Weise ist seit den grundlegenden Arbeiten dieses Forschers, also seit einem halben Jahrhundert, dieses interessante Feld der Synthese fast ganz brach liegen geblieben.

*Kolbe*, A. 69, 279. *Kolbe, Kempf*, J. pr. 4, 46. Elektrolyse des essigsauren Kaliums  $CH_3 \cdot COOK$ .

A. 69, 257. Darstellung von Isooktan (Diisobutyl)



durch Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOK$ .

*Brazier, Gossleth*, A. 75, 265. Diamyl  $C_5H_{11} \cdot C_5H_{11}$  (Dekan) durch Elektrolyse von capronsäurem Kalium  $C_5H_{11} \cdot COOK$ .

Die anderweitig unternommenen elektrolytischen Versuche mit den Salzen organischer Säuren ergaben zwar keine synthetischen Resultate, mögen aber zur Erleichterung des Ueberblickes über das Gebiet hier zusammengestellt sein:

(*Kolbe*, A. 113, 244.) *Kékulé*, A. 131, 82. Ueber die Elektrolyse von Salzen zweibasischer Säuren.

*Brester*, J. 1866, 87. Elektrolyse von zimmtsauerm Natrium  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COONa}$ .

Siehe ferner: *Bunge*, B. 3, 297. J. 1870, 155. *Bourgoin*, J. 1867, 381; 1868, 571; 1871, 244.

608

# Alphabetisches Inhaltsverzeichnis

für beide Bände (I und II).

- Aceconitsäure II, 122.  
Acenaphten II, 4. 5.  
Acenaphtoëssäureamid II, 166.  
Acenaphtylbenzylketon II, 157.  
Acet-cumarsäure I, 236.  
— essig-ester I, 40. 41. 60. II, 171.  
— — aldehyd I, 50.  
— ferulasäure I, 238.  
— fluoresceïn II, 293. 343.  
Aceto-butylalkohol I, 120.  
— crotonsäureester I, 247.  
— / naphthol II, 285. 293.  
Aceton I, 23. 24. II, 431.  
— benzil I, 263.  
— diessigsäure II, 440.  
Acetonyl-acetessigester I, 79.  
— acetone I, 123. 124.  
Acetophenin II, 335.  
Acetophenon I, 23. 120. II, 153. 434.  
— benzil I, 263.  
— cyanhydrin I, 158.  
— pinakolin II, 33. 38.  
— pinakon I, 280.  
Aceto-phenylcumarsäure I, 239.  
— propionsäure I, 124.  
— propylalkohol I, 120.  
— tricarballylsäureester I, 86.  
Acetyl-acetessigester I, 80. II, 171.  
— acetone I, 50. II, 171.  
— bernsteinsäureester I, 85.  
— brenztraubensäureester I, 51.  
— cyanessigester I, 97.  
— glutarsäureester I, 85.  
— hydrindonaphthencarbonsäureester I, 73.  
— indol II, 293.  
— — methylketon II, 293.  
— malonsäureester I, 82. 84.  
— methantricarbonsäureester I, 84.  
Acetyl-methyl-ketol II, 299.  
— — trimethylencarbonsäureester I, 73.  
— phenylbernsteinsäureester I, 86.  
— trimethylencarbonsäureester I, 72. 73.  
Acetylentetracarbonsäureester I, 69. 88. 90. 92.  
Acridin II, 8. 146. 178. 310. 311.  
Acridylbenzoëssäure II, 313.  
Acrylsäure II, 107.  
Adipinsäure I, 117. II, 51.  
Aethan I, 12. II, 47. 61.  
— dichinoly I, 404.  
Aethenyl-tri-brenzcatechin II, 403.  
— — carbonsäureester I, 86.  
— — hydrochinon II, 403.  
— — resorcin II, 403.  
Aethindiphtalid I, 252.  
Aethoxalyl-buttersäureester I, 53.  
— essigester I, 53.  
— phenylessigester I, 53.  
— propionsäureester I, 53.  
Aethoxy - acetäthoxyessigester I, 42.  
— benzamid II, 169.  
— benzoëssäureanilid II, 171.  
— benzophenon II, 168.  
— dimethylpyridin II, 320.  
— naphtoëssäureamid II, 170.  
— naphthyl-methylketon II, 168.  
— — phenylketon II, 168.  
— salicylaldehyd II, 101.  
— toluylsäureamid II, 169. 170.  
Aethyl-acet-bernsteinsäureester I, 64. 85.  
— — essigester I, 60.  
— acetone II, 431.  
— acetylacetone I, 103.

- Aethyl-acetylentetracarbonsäure-  
 ester I, 88.  
 — äthenyltricarbonsäureester I, 87.  
 — amido-crotonsäureester I, 64.  
 — — phenyloxytrichloräthan I, 270.  
 — amylinakolin I, 23.  
 — anhydroacetonbenzil I, 263.  
 — anthranoläthyläther II, 114.  
 — benzamid II, 165.  
 — benzoësäure I, 33.  
 — benzol II, 65. 145. 149. 152. 181.  
 — benzophenon II, 156.  
 — benzoyl-essigester I, 63.  
 — — aceton I, 103.  
 — benzylketon I, 23.  
 — butenyltricarbonsäureester I, 69.  
 87.  
 — butylcarbinol I, 16.  
 — cedrret II, 22.  
 — chinolin I, 183.  
 — cinchoninsäure II, 358.  
 — cyanessigester I, 97.  
 — cyanid I, 133. 140.  
 — desoxybenzoïn I, 102. II, 157.  
 — diacetonamin II, 235.  
 — dimethyl-dihydrochinolin II, 91.  
 — — indol II, 439.  
 — diphenyl II, 148.  
 — — äthan II, 125.  
 — furfurcarbinol I, 16.  
 — hexyläther I, 14.  
 — hydrozimmtsäurebenzylester II,  
 444.  
 — indol II, 376. 415.  
 — — carbonsäure II, 417.  
 — isoamyloxyessigsäureäthylester I,  
 30.  
 — isobutyl-carbinol I, 16.  
 — — keton I, 24.  
 — isophtalsäure II, 356.  
 — malonsäureester I, 66. 95.  
 — methyl-dihydrochinolin II, 91.  
 — — indolcarbonsäure II, 418.  
 — — oxyessigsäurenitril I, 155.  
 — methoxyldesoxybenzoïn I, 102.  
 — milchsäure II, 107.  
 — naphthalin II, 69. 147.  
 — naphtoësäureamid II, 166.  
 — nitro-benzoylessigester I, 63.  
 — — benzylmalonester I, 67. 68.  
 — orantranol II, 112.  
 — oxybuttersäure I, 114.  
 — phenetol II, 184.  
 — phenol II, 184.  
 — — phtaleïn II, 337.  
 — phenylacetylen I, 13.  
 Aethyl-phenyl-carbinol I, 16.  
 — — keton II, 155. 434.  
 — propiopropionsäureester I, 63.  
 — propyl-chinolin II, 369.  
 — — keton II, 174. 433.  
 — pseudobutylpinakolin I, 23.  
 — pyridin I, 182. II, 188.  
 — pyrrol II, 39. 188.  
 — pyrrolmethylketon II, 297.  
 — thienylketon II, 160.  
 — thiophen II, 73.  
 — toluylsäureamid II, 165.  
 — trimethylmethan I, 12.  
 — vinylcarbinol I, 16.  
 — xylylketon II, 155.  
 Aethylen-butylessigester I, 41. 42.  
 — chinolinchinaldin II, 373.  
 — cyanhydrin I, 135. 140.  
 — cyanid I, 134.  
 — diphenolätherdicarbonsäureamid  
 II, 170.  
 Aethyliden-acetessigester I, 247.  
 — äthenyltricarbonsäureester I, 88.  
 — dibenzoylessigester II, 265.  
 — diessigsäure I, 245.  
 — dimalon-säure I, 245.  
 — — — ester I, 246. 267.  
 — malonsäureester I, 246.  
 Alanin I, 174.  
 Aldehyd-blau II, 373.  
 — collidin II, 423.  
 Aldehydo-oxy-benzoësäure II, 103.  
 — — isophtalsäure II, 103. 104.  
 — salicylsäure II, 102.  
 — tetramethyldiamidotriphenylme-  
 than II, 215.  
 — triphenylmethan II, 197.  
 — vanillinsäure II, 103.  
 — zimmtsäure I, 248.  
 Aldol I, 256.  
 Alizarinblau II, 397.  
 — sulfonsäure II, 399.  
 Allyl-acetessigester I, 62. 95.  
 — aceton I, 119.  
 — acetophenon I, 120.  
 — äthenyltricarbonsäureester I, 69.  
 — benzol II, 72.  
 — benzoylessigester I, 63.  
 — chinolin I, 273.  
 — cyanessigester I, 97.  
 — dimethylcarbinol I, 17.  
 — dipropylcarbinol I, 17.  
 — essigsäure I, 112.  
 — isobutylmalonsäureester I, 67.  
 — malonsäureester I, 66.  
 — methylacetessigester I, 62.

Allyl-nitrobenzoylessigester I, 63.  
 — oxydacetessigester I, 64.  
 Aluminiumchlorid II, 140.  
 Amido-acetessigester I, 64.  
 — acetophenon II, 296.  
 — aethylbenzol I, 179. II, 185.  
 — inden II, 193.  
 — benzophenon II, 175.  
 — caprylbenzol II, 186.  
 — caprylonitril I, 161.  
 — diäthyl-essigsäure I, 173.  
 — — nitril I, 162.  
 — dimethyl-chinolin II, 397.  
 — — inden II, 228.  
 — essigsäure I, 174.  
 — hydratropa-säure I, 173.  
 — — nitril I, 162.  
 — isoamylbenzol II, 186.  
 — isobornsteinsäurenitril I, 162.  
 — isobutter-säure I, 173.  
 — — nitril I, 162.  
 — isobutylbenzol II, 186.  
 — isopropyl-benzol II, 186.  
 — — inden II, 193.  
 — isovaleronitril I, 161.  
 — methyl-aethylbenzol II, 185.  
 — — inden II, 193.  
 — oktylbenzol II, 186.  
 — phenylchinolin II, 18.  
 — oktylbenzol II, 186.  
 — phenolphthalein II, 343.  
 — phenyl-acridin II, 312.  
 — — chinolin II, 18.  
 — — methylchinolin II, 220.  
 — — oxychinolin II, 18.  
 — propionsäurenitril I, 161.  
 — propylbenzol II, 185.  
 — trimethylchinolin II, 259.  
 — triphenylmethan II, 186.  
 Amyl-anhydroacetonebenzil I, 263.  
 — benzol II, 71.  
 — hexylchinolin II, 370.  
 Anilbenzenylmalonsäureester I, 68.  
 Anilido-brenzweinsäure II, 289.  
 — isobuttersäurenitril I, 163.  
 — propionitril I, 162.  
 — propionsäure I, 174.  
 Aniluvitoninsäure II, 358.  
 Anisamid II, 169.  
 Anisol II, 183.  
 — phthaloylsäure I, 212.  
 Anisylmethylketon II, 168.  
 — pentadecylketon II, 169.  
 — phenylmethan II, 126.  
 Anthracen II, 4. 5. 6. 20. 36. 72. 93.  
 148. 151. 152. 168. 230.

Anthracen-carbonsäure II, 87.  
 — cyanid I, 143.  
 Anthrachinolin II, 393.  
 Anthrachinon II, 151. 279. 307. 432.  
 — chlorid II, 24.  
 — sulfonsäure II, 279.  
 Anthra-chryson II, 302. 303. 305.  
 — cumarin II, 354.  
 — flavon II, 302. 303.  
 — gallol II, 304. 350.  
 — pinakon II, 36.  
 — rufin II, 302. 303.  
 Anthranolcarbonsäure II, 38.  
 Arabinosecarbonsäure I, 157. 172.  
 Atro-glycerin-säure I, 169.  
 — — nitril I, 159.  
 — laktinäthersäurenitril I, 134.  
 Atronol II, 442.  
 Aurin II, 167. 201. 294.  
 Azinbernsteinsäureester II, 43.  
 Azoxybenzoësäure I, 265.

Benzaldehydcyanhydrin I, 158.  
 Benz-amid II, 165.  
 — anilid II, 166.  
 — aurin II, 83.  
 — dioxyanthrachinon II, 302. 303.  
 — furoin I, 264.  
 — pinakolin II, 33. 43.  
 — pinakondiacetat II, 43.  
 Benzefine II, 84. 85.  
 Benzidin I, 186. 188. 190.  
 Benzil II, 78.  
 — dicyanhydrin I, 156.  
 Benzo-anilin II, 175.  
 — dimethyldifurandicarbonsäure-  
 ester II, 237. 238.  
 — nitril I, 141. 142. 145. 149. 150.  
 152. II, 8.  
 — phenon I, 24. II, 126. 151. 155.  
 158. 290. 432.  
 — — pinakon I, 281.  
 — trimethyltrifurantricarbonsäure-  
 ester II, 238.  
 Benzoë-säure I, 33. II, 427.  
 — — ester II, 75.  
 Benzoin I, 264.  
 Benzoyl-acetessigester I, 80.  
 — aceton I, 49. 121.  
 — acetophenon I, 50.  
 — acrylsäure I, 209.  
 — aldehyd I, 50.  
 — ameisensäureester I, 25.  
 — benzanilid II, 176.  
 — benzoësäure I, 210. II, 175.

- Benzoyl-brenztraubensäureester I, 51.  
 — butyraldehyd I, 50.  
 — chlorid II, 164.  
 — crotonsäure I, 209.  
 — cyanessigester I, 97.  
 — cyanid I, 138.  
 — diphenylamid II, 167.  
 — essigester I, 51. 52.  
 — imido-cumin I, 249.  
 — — phenylpropionsäure I, 249.  
 — malonsäureester I, 82.  
 — phtalanil II, 175.  
 — — pseudocumid II, 176.  
 — — toluid II, 175.  
 — picolinsäure I, 212.  
 — propion-aldehyd I, 50.  
 — — säure I, 113. 209.  
 — trimethylencarbonsäureester I, 74.  
 Benzyl-acenaphthylbenzylketon I, 103.  
 — acetessigester I, 62.  
 — aceton II, 435.  
 — benzylcyanid I, 103.  
 — buttersäurebenzylester II, 444.  
 — chlormalonsäureester I, 68.  
 — cyanid I, 133.  
 — — carbonsäure I, 154.  
 — desoxy-benzoin I, 102.  
 — — toluoin I, 103.  
 — dicarboxylglutaconsäureester I, 70.  
 — diphenylketon I, 103.  
 — fluorylbenzylketon I, 103.  
 — homophthalonitril I, 104.  
 — lutidindihydrodicarbonsäureester II, 264.  
 — malonsäureester I, 67.  
 — methoxyldesoxybenzoin I, 102.  
 — naphthalin II, 147.  
 — nitrosomalonsäureester I, 68.  
 — phenol II, 184.  
 — phenylacetat II, 167.  
 — propionsäurebenzylester II, 444.  
 — pyrryldimethyldiketon II, 298.  
 — tartronsäure I, 109.  
 Benzyliden-acetessigester I, 247.  
 — aceton I, 257. II, 435.  
 — acetophenon I, 256. 258. 263.  
 — äthylacetessigester I, 247.  
 — bidisopropylindol II, 216.  
 — chinaldin I, 273.  
 — collidindihydrodicarbonsäureester II, 264.  
 — diacetessigester II, 265.  
 — dichlorphtalid I, 251.  
 — dimethylketol II, 215.  
 Benzyliden-dinaphtol II, 200.  
 — dinaphtyloxyd II, 200.  
 — furalaceton I, 258.  
 — glycoldinaphtylacetal II, 200.  
 — lävulinsäure I, 248.  
 — lepidin I, 274.  
 — malonsäure I, 244. 245.  
 — — ester I, 245.  
 — mesityloxyd I, 256.  
 — picolin I, 271.  
 — phtalid I, 250.  
 — rhodaninsäure I, 235.  
 — tetrachlorphtalid I, 251.  
 Bernsteinsäure II, 51.  
 Bidesyl I, 105. 107.  
 Bidinitro-phenyl-essigester I, 62.  
 — — malonester I, 68.  
 Bidioxymethylenindigo II, 446. 447.  
 Bidiphenylmethan II, 195.  
 Brenz-catechinphtalein II, 339.  
 — traubensäure I, 168.  
 — — cyanhydrin I, 157.  
 — weinsäure II, 440.  
 Brom-acetylcyanid I, 138.  
 — anthrachinon II, 279.  
 — benzoëssäureester II, 76.  
 — benzo-nitril I, 152.  
 — — phenon II, 292.  
 — benzoylbenzoëssäure I, 211.  
 — benzylcyanid I, 133.  
 — benzylidenmalonsäure I, 246.  
 — chinaldin II, 117.  
 — chinolin II, 394.  
 — — carbonsäure II, 400.  
 — — sulfonsäure II, 398.  
 — diphenylketon II, 292.  
 — diphenylketon II, 433.  
 — hydrindon II, 272.  
 — lepidin II, 117.  
 — oxy-methyl-anthrachinon II, 347.  
 — — — chinolin II, 323.  
 — phenylmalonsäureester I, 68.  
 — propylacetessigester I, 72.  
 — pyridin II, 116.  
 — tolunitril I, 146.  
 Butallylmethylpinakon I, 280.  
 Butan II, 47. 55. 61.  
 — tetracarbonsäureester I, 76.  
 Butenyltricarbonsäureester I, 87.  
 Butonhexacarbonsäureester I, 92.  
 Butonylheptacarbonsäureester I, 89.  
 Butyl-acetylcencarbonsäure I, 32.  
 — alkohol I, 16. 27.  
 — amin I, 174.  
 — benzol II, 67. 71. 146.  
 — glycidssäureester II, 79.



Butylthiophen II, 73.  
 Butylen I, 12. II, 63.  
 — glykol I, 276.  
 Butyron II, 431.  
 — pinakon I, 279.  
 Butyronitril I, 103.  
 Butyryl-acetophenon I, 49.  
 — buttersäureester II, 178.  
 — cyanessigester I, 97.  
 — essigaldehyd I, 50.  
 — malonsäureester I, 82.  
  
 Campherldehyd I, 51.  
 Camphylamin I, 174. 175.  
 Caprinon II, 432.  
 Capron II, 431.  
 Caprylcyanid I, 133.  
 Caprylon II, 431.  
 Carbazol II, 7. 40. 424.  
 — blau II, 442.  
 Carbo-pyrotitarsäure I, 115. II, 249.  
 — pyrrolsäure I, 201.  
 — styrylcarbonsäure II, 219.  
 — triphenylamin II, 94.  
 Carbon-pimelin-säure I, 110.  
 — — ester I, 88.  
 Carboxylacetylglutarsäureester I, 88.  
 Carbylamine I, 149.  
 Carvacronitril I, 141.  
 Carvacrotinaldehyd II, 99.  
 Cedriret II, 22. 23. 24. 25. 27.  
 Cerotinon II, 432.  
 Cetylmalonsäureester I, 66.  
 Chinacetophenon II, 293.  
 Chinaldin II, 218. 369. 376. 377.  
 — acrylsäure II, 375.  
 — carbonsäure II, 375.  
 — — ester II, 218.  
 Chinalizarindimethyläther II, 350.  
 Chinanisol II, 397.  
 Chinizarin II, 348. 349.  
 Chinolin II, 21. 217. 377. 390.  
 — carbonsäure II, 399.  
 — dicarbonsäure II, 400.  
 — roth II, 85.  
 — säurefluoresceïn II, 341.  
 — sulfonsäure II, 397. 398.  
 Chinoleukaurin II, 102.  
 — phtalon II, 331. 332.  
 Chinondihydrodicarbonsäureester I, 90.  
 Chlor-acetophenon II, 154.  
 — anthracencarbonsäure II, 88.  
 — anthrachinon II, 279.  
 — benzin I, 187.

Chlor-benzo-nitril I, 143.  
 — — phenon II, 292.  
 — benzoylbenzoësäure I, 211.  
 — benzylcyanid I, 133.  
 — benzylidenmalonsäure I, 246.  
 — chinaldin II, 117.  
 — chinolin II, 394.  
 — diamido-diphenyl I, 189.  
 — — ketohydroacridin II, 314.  
 — diphenylketon II, 292.  
 — fluoresceïn II, 338.  
 — furfur-acroleïn I, 259.  
 — — pentinsäure I, 234.  
 — hydrindon II, 272.  
 — isobutylmalonsäureester I, 68.  
 — lepidin II, 117.  
 — methylhydrindon II, 272.  
 — naphtol II, 284.  
 — nitrobenzonitril I, 146.  
 — oxy-äthylchinolin II, 319.  
 — — benzoësäure II, 105.  
 — — buttersäurenitril I, 156.  
 — — isobuttersäurenitril I, 156.  
 — phenyl-paraconsäure II, 241.  
 — — tetraäthyldiamidodiphenylmethan II, 214.  
 — — tetramethyldiamidodiphenylmethan II, 212.  
 — picolin II, 116.  
 — propyläther I, 14.  
 — pyridin II, 116.  
 — salicylsäure I, 199. 200. II, 105.  
 — toluchinolin II, 395.  
 — zimmtsäure I, 234.  
 Chloralecyanhydrin I, 155.  
 Chrysanilin II, 313.  
 Chrysen II, 4.  
 Cinnam-nyl-cinchoninsäure II, 360.  
 — naphtocinchoninsäure II, 360. 361.  
 — vinylmethylketon I, 260.  
 Cinnamyl-ameisensäure I, 168. 247.  
 — cyanid I, 138.  
 — formamid I, 168.  
 — thienylketon I, 256.  
 Citracetsäureester II, 122.  
 Cöruleïn II, 238.  
 Collidin II, 204. 205. 385.  
 — dihydrodicarbonsäureester II, 261. 262. 421.  
 Croton-aldehyd I, 256. 257.  
 — säure I, 235. 245.  
 Cryptidin II, 204.  
 Cumalinsäure II, 221.  
 Cumarin I, 236. II, 222.  
 Cumaron II, 239.  
 Cumenylacrylsäure I, 233.

Cumin-glycolsäure I, 169.  
 — säure I, 33.  
 — — amid II, 165.  
 Cuminalaceton I, 258.  
 Cuminoïn I, 264.  
 Cuminoleyenhydrin I, 158.  
 Cumol II, 72.  
 Cumyltetramethyldiamidodiphenyl-  
 methan II, 213.  
 Cyan-acetessigester I, 97. 140.  
 — aceton I, 40.  
 — acetophenon I, 124. 147.  
 — acetyl bromid I, 138.  
 — allylalkoholat I, 137.  
 — azobenzol I, 146.  
 — benzoëssäure I, 147.  
 — benzophenon I, 147.  
 — benzylcyanid I, 134.  
 — benzylidenphtalid I, 251.  
 — bernsteinsäureester I, 98. 139.  
 — buttersäureester I, 139.  
 — chinolin I, 143.  
 — crotonsäure I, 140.  
 — diphenyl I, 142.  
 — essigsäure I, 139.  
 — — ester I, 139.  
 — hydrine I, 155.  
 — malonsäureester I, 97. 98.  
 — milchsäure I, 159.  
 — naphthoëssäure I, 147.  
 — oxybuttersäureester I, 159.  
 — phenol I, 146.  
 — propionsäureester I, 139.  
 — pyridin I, 143.  
 — terephtalsäure I, 148.  
 — tricarballylsäureester I, 98.  
 — valeriansäure I, 154.  
 Cymol II, 67.

Daphnetin II, 223.  
 Dehydraceton-benzil I, 263.  
 — dibenzyl I, 263.  
 Dehydracetsäure II, 248.  
 Dehydro-diacetonamin II, 255.  
 — thiotoluidin II, 28.  
 — triacetonamin II, 255.  
 Dekamethylpentaamidopentaphenyl-  
 äthan I, 270. II, 211. 406.  
 Dekan II, 63. 451.  
 Desoxybenzoïn II, 157. 291. 435.  
 — essigester I, 106.  
 Desyl-malonsäureester I, 107.  
 — propionsäureester I, 107.  
 Dextrosecarbonsäure I, 157. 172.  
 Diacet-bernsteinsäure I, 108.

Diacet-bernsteinsäureester I, 91.  
 — oxy-hydrobenzoïnindiesoanhydrin  
 I, 277.  
 — — isohydrobenzoïn I, 277.  
 Diaceton-amin I, 156. II, 255.  
 — phenanthrenchinon I, 262.  
 Diacetyl-adipinsäureester I, 72.  
 — dicyanhydrin I, 156.  
 — indol II, 298.  
 — malonsäureester I, 106.  
 — tetramethyldicarbonssäureester  
 I, 94.  
 Diacetyldicarbonssäure I, 11.  
 Diäthoxy-aceton I, 119.  
 — dichinolylinoxyd II, 404.  
 — dinaphtyltrichloräthan II, 199.  
 — diphenyltrichloräthan II, 199.  
 Diäthyl-acetessigester I, 60.  
 — acetophenon I, 120.  
 — acetyltetracarbonsäureester I,  
 88.  
 — allylcarbinol I, 17.  
 — amido-phenolphtaleïn II, 344.  
 — — phenyloxytrichloräthan I, 270.  
 — anthron II, 114.  
 — benzol II, 66. 70. 145.  
 — benzoylessigester I, 63.  
 — bernsteinsäure I, 116. II, 58.  
 — carbinol I, 26.  
 — cyanbernsteinsäureester I, 140.  
 — diphenyl II, 148.  
 — — rhodamin II, 344.  
 — fumarsäure II, 429.  
 — keton I, 23. II, 174. 431.  
 — malonsäureester I, 66. 95.  
 — methyl-benzoyldiamidotriphenyl-  
 methan II, 214.  
 — — cyanid I, 133.  
 — naphtylamincarbonsäure II, 87.  
 — oxyessigsäure I, 30.  
 — — ester I, 30.  
 — phenylpropionsäure II, 240.  
 — phtalid II, 425.  
 — pinakon I, 279.  
 — piperidin II, 188.  
 — propylcarbinol I, 17. 20.  
 — pyridin I, 182.  
 — pyrrolmethylketon II, 297.  
 — thioketon I, 24.  
 — thiophen II, 73.  
 Diallyl I, 9. 12. II, 63.  
 — acetessigester I, 62. 95.  
 — äthylcarbinol I, 27.  
 — carbinol I, 26.  
 — isopropylcarbinol I, 27.  
 — malonsäureester I, 66.

- Diallyl-oxyessigester I, 30.  
 — propylcarbinol I, 27.  
 Diamido-äthoxy-diphenylsulfonsäure I, 189.  
 — phenyl-tolylsulfonsäure I, 190.  
 — — naphthyl I, 190.  
 — dimethylstilben II, 30.  
 — diphenetol I, 187.  
 — diphensäure I, 188.  
 — diphenyldiacetylen I, 11.  
 — ditolylmethan II, 207.  
 — dixylol I, 187.  
 — ketohydroacridin II, 314.  
 — oxy-diphenylsulfonsäure I, 189.  
 — — phenyltolylsulfonsäure I, 189.  
 — phenylacridin II, 313.  
 — stilbendisulfonsäure II, 29.  
 — triphenyl-carbinol II, 84. 94.  
 — — methan II, 126. 207. 209. 211.  
 Diamylketon II, 431.  
 Diamylen I, 283.  
 Dianisyl-methan II, 198.  
 — propylen II, 242.  
 — pseudoisatin II, 241.  
 — trichloräthan II, 199.  
 Dianthryl II, 37.  
 Dibenzamidodioxytetrol I, 45.  
 Dibenzoyl-aceton I, 103.  
 — bernsteinsäureester I, 91.  
 — diacetyläthan I, 107.  
 — essigester I, 81.  
 — methan I, 123.  
 Dibenzyl II, 55. 147. 148. 149. 150. 152. 426.  
 — anthron II, 115.  
 — benzol II, 195.  
 — carbonsäure II, 77.  
 — dicarbonsäure II, 120.  
 — keton II, 432.  
 — —, dibenzylirtes I, 103.  
 — — cyanhydrin I, 159.  
 — malonsäureester I, 67.  
 — xylencyanid I, 104.  
 Dibenzylidenaceton I, 256. 257. 258.  
 Dibrom-benzidin I, 187. 189.  
 — chinolin II, 395.  
 — diphenyltrichloräthan II, 196.  
 — indigo II, 17.  
 — indon II, 271.  
 — tetramethyldiamidoditolyl II, 24.  
 Dibutyl II, 48. 78.  
 Dicarbintetracarbonsäureester I, 90. 92.  
 Dicarboxyl-dibenzoylmalonsäure-ester I, 83.  
 — glutarsäureester I, 78.  
 Dicetylessigsäure I, 116.  
 Dichinaldyl II, 28. 373.  
 Dichinloyl II, 218.  
 — äthan II, 404.  
 — äthylen II, 404.  
 Dichinolylin II, 8. 17. 402. 403. 404.  
 Dichlor-acetessigester I, 42.  
 — acetophenon II, 154.  
 — benzidin I, 187. 189.  
 — benzoylbenzoesäure I, 211.  
 — chinolin II, 394.  
 — dibromdichloroxyldiphenochinon II, 45.  
 — dimethylbernsteinsäure II, 53.  
 — diphenyltrichloräthan II, 197.  
 — ditolylmethan II, 195.  
 — fluorescein II, 338.  
 — indon II, 271.  
 — naphthol II, 285.  
 — oxy-isobuttersäurenitril I, 156.  
 — — toluchinolin II, 318.  
 — pararosanilin II, 16.  
 — phenylparaconsäure I, 242.  
 — tetraäthylrhodamin II, 344.  
 — tetramethylrhodamin II, 344.  
 — toluylbenzoesäure I, 211.  
 Dicinnamenylvinylketon I, 260.  
 Diconsäure II, 443.  
 Dicumarin I, 241.  
 Dicuminalaceton I, 258.  
 Dicuminyll II, 71.  
 Dicyan-benzophenon II, 432.  
 — dibenzyl II, 120.  
 — diphenyl I, 143.  
 — stilben II, 25. 93. 120.  
 Difurfuralaceton I, 258.  
 Diglucocumarketon I, 261.  
 Diheptyl-acet-essigsäure I, 61.  
 — — ester I, 61.  
 — keton II, 431.  
 Dihexylen I, 283.  
 Dihexylketon II, 174. 431.  
 Dihydro-anthracencarbonsäure II, 39.  
 — chinon II, 9.  
 — dimethylchinolin II, 90.  
 — phenylnaphtalin II, 442.  
 Di-isoamyl-benzol II, 146.  
 — — oxyessigester I, 30.  
 — isobutyl II, 451.  
 — — acetessigester I, 61.  
 — — keton II, 431.  
 — — pinakon I, 279.  
 — isobutenyl II, 63.  
 — isocrotyl II, 63.  
 — isopropyläthan II, 61.

- Di-isopropyl-bernsteinsäure II, 58.  
 — — butan II, 61. 62. 63.  
 — — indigo II, 445.  
 — — indol II, 423.  
 — — keton II, 431.  
 — — kresol II, 184.  
 — — oxyessigsäure I, 30.  
 Diketohydrindencarbonsäureester  
 I, 53. II, 273.  
 Dikresyltrichloräthan II, 196.  
 Dimesitylmethan II, 195.  
 — trichloräthan II, 196.  
 Dimethacrylsäure II, 108.  
 Dimethoxy-dimethylmalonsäureester  
 I, 69.  
 — diphenyl-methan II, 198.  
 — — trichloräthan II, 199.  
 — ditolyldichinon II, 22.  
 Dimethoxyltetraäthoxylaurin II, 19.  
 Dimethyl-acet-bernsteinsäureester  
 I, 65. 86.  
 — — essigester I, 60.  
 — acetylentetracarbonsäureester I,  
 69. 88. 92.  
 — acridin II, 312.  
 — äthenyltricarbonsäureester I, 69.  
 87.  
 — äthyl-acetonitril I, 136.  
 — — benzol II, 45. 66. 149. 250.  
 — — carbinol I, 20.  
 — — benzyldiamidotriphenylmethan  
 II, 214.  
 — — pyridin II, 204.  
 — äthylen II, 40.  
 — allylcarbinol I, 20.  
 — amido-äthylbenzol II, 188.  
 — — benzhydrol I, 271.  
 — — benzonitril I, 147.  
 — — — phenon II, 176. 296.  
 — — benzoylchlorid II, 87.  
 — — chinolin I, 397.  
 — — diphenyl-keton II, 176. 296.  
 — — — methan II, 186.  
 — — phenol-benzol II, 85.  
 — — — phtalein II, 344.  
 — — phenyl-äthan II, 188.  
 — — — glyoxylsäure II, 87.  
 — — — oxytrichloräthan I, 269.  
 — — — tolylketon II, 296.  
 — — triphenyl-diketon II, 88.  
 — — — methan II, 186.  
 — anhydroacetonbenzyl I, 263.  
 — anilin-phtalein II, 176. 345.  
 — — salicin II, 123.  
 — anthracen II, 4. 37. 93. 146. 147.  
 148. 150. 151.  
 Dimethyl-anthracenhydrür II, 149.  
 152.  
 — anthrachinon II, 281.  
 — anthrachryson II, 306.  
 — anthraflavon II, 305.  
 — anthragallol II, 307.  
 — anthrarufin II, 305.  
 — anthron II, 114.  
 — benzdioxanthrachinon II, 305.  
 — benzoldicarbonsäure II, 76.  
 — bernsteinsäure I, 110. 116. II, 51.  
 — butan II, 62.  
 — chinaldin II, 371.  
 — chinogen I, 263.  
 — chinolin II, 204. 219. 257. 367.  
 374. 379. 384. 391.  
 — — sulfonsäure II, 398.  
 — cinchoninsäure II, 260.  
 — cumarilsäureester II, 235.  
 — cumarin II, 244.  
 — cyanbernsteinsäureester I, 98. 139.  
 — desoxybenzoin I, 157.  
 — diäthyl-butan II, 62.  
 — — methan I, 13.  
 — dibenzyl II, 71.  
 — — diamidotriphenylmethan II, 214.  
 — diacetonamin II, 255.  
 — dicumarin II, 246.  
 — dihydronaphtochinolin II, 92.  
 — diphenindol II, 417.  
 — diphenyl II, 148.  
 — — äthan II, 47.  
 — furandicarbonsäure II, 249.  
 — hexadecylbenzol II, 68.  
 — homophtalimid I, 104.  
 — inden II, 228.  
 — indol II, 413. 415. 439.  
 — — carbonsäure II, 418. 419.  
 — — essigsäure II, 420.  
 — isoamylbenzol II, 67.  
 — isobutylcarbinol I, 20.  
 — isopropylcarbinol I, 20. 21.  
 — ketohydrochinolin II, 324.  
 — lävulinsäure I, 156.  
 — naphtalin II, 71.  
 — naphtindol II, 439.  
 — naphtochinolin II, 258. 380.  
 — naphtylaminicarbonsäure II, 87.  
 — oxy-essigsäure I, 30.  
 — — methylester I, 30.  
 — pentan II, 62.  
 — phenylendiamin I, 190.  
 — phtalid II, 425.  
 — propyl-benzol II, 251.  
 — — carbinol I, 20.  
 — — phenylamin II, 79.

Dimethyl - pyrrondicarbonsäureester I, 81.

- pyrrolcarbon säureester II, 409.
- pyrrol-methyl-keton II, 297.
- — — carbon säureester II, 298.
- resorcylopentadecylketon II, 169.
- stilben II, 428.
- thioketon I, 24.
- thiophen II, 73.
- toluchinolin II, 380.
- umbelliferon II, 245.
- xanthon II, 437.
- zimmtsäure I, 235.

Dimyricyl II, 62.

Dinaphtol II, 26. 27.

- äthan II, 199.
- pyromellithein II, 343.

Dinaphtoxanthon II, 437.

Dinaphtyl II, 5. 22. 92. 147. 149.

- äthan II, 426.
- carbazol II, 41.
- dichinhydron I, 266.
- keton II, 127. 291.
- methan II, 195.
- oxytrichloräthan II, 199.
- trichloräthan II, 196.

Dinaphtylenoxyd II, 18. 19. 20.

Dinaphtylin I, 187.

Dinitroäthenyltetraamidoditoyl I, 187.

- benzoyl-acetylentetracarbon säureester I, 84.
- — bernsteinsäureester I, 91.
- — malonsäureester I, 82.
- benzylmalonsäureester I, 67.
- chinolin II, 396.
- cyandibenzyl I, 134. II, 120.
- dibenzyl II, 46.
- — benzol II, 182.
- dicinnamenvinylketon I, 260.
- diphenol II, 24.
- diphenyldiacetylen I, 10.
- oxyacridinsulfonsäure II, 314.
- phenyl-acetessigester I, 62.
- — malonsäureester I, 68.
- stilben II, 119.
- xanthon II, 276.
- — sulfonsäure II, 276.

Dinonylketon II, 432.

Dioktyl-acetessigester I, 61.

- aceton I, 119.
- malonsäureester I, 66.

Dioxy-acetophenon II, 293.

- anthrachinolinchinon II, 397.
- anthrachinon II, 348.
- anthracumarin II, 354.

Dioxy-benzophenon II, 293.

- benzophenonbenzoat II, 177.
- cumarin II, 223.
- dimethyldiphenylanthranol II, 288.
- diphenyl-äthan II, 198. 199.
- — keton II, 293.
- — methandicarbon säure II, 201.
- — trichloräthan II, 199.
- ditolylmethandicarbon säure II, 201.
- methyl-cumarilsäureester II, 238.
- — cumarin II, 245. 246.
- phenyl-anthranol II, 287.
- — diphenyldiketonbenzoat II, 177.
- triphenyl-carbinolanhydrid II, 83.
- — methan II, 200.
- xanthon II, 437.

Diphenacyl I, 123.

- malonsäure I, 109.

- — ester I, 79.

Diphenetyl-propylen II, 169.

- trichloräthan II, 199.

Diphenol II, 9. 24. 44.

- äthan II, 193. 199.
- dicarbon säure I, 199.
- pseudoisatin II, 241.
- trichloräthan II, 199.

Diphensuccindon II, 271.

Diphenyl I, 9. 12. II, 3. 4. 5. 6. 20. 25. 26. 64. 92. 426.

- äthan II, 71. 125. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 195.
- äthylen II, 152.
- — diketon II, 161.
- aminblau II, 442.
- benzol I, 12. II, 6.
- benzophenon II, 158.
- benzylketon II, 157.
- butin II, 180.
- chinolylmethan II, 393.
- cinchoninsäure II, 260.
- cyanbernsteinsäureester II, 120.
- desaurin I, 105.
- diacetylen I, 10.
- dichloräthan II, 195.
- dinitrosacyl II, 23.
- essigdicarbon säuretriäthylester I, 43.

- essigsäure II, 128.

- indol II, 416.

- keton II, 126. 151. 155. 158. 290. 432.

- maleinsäureanhydrid II, 25.

- methan II, 124. 146. 148. 150. 151. 181. 195.

- milchsäurenitril I, 158.

- Diphenyl-naphtylmethan II, 183.  
 — phenylenmethan II, 195.  
 — phtalid II, 162.  
 — piperazylphenylcarbinol II, 85.  
 — propan II, 149. 150. 152.  
 — propionsäure II, 240.  
 — rhodamin II, 344.  
 — rosanin II, 86.  
 — thienylmethan II, 183.  
 — tolylmethan II, 182.  
 — tribromäthan II, 196.  
 — trichlor-äthan II, 196.  
 — — butan II, 197.  
 — xylylmethan II, 182.  
 Diphenylen-ke-ton II, 274.  
 — — carbonsäure II, 274.  
 — — oxyd II, 276.  
 — oxyd II, 20.  
 — sulfid II, 7.  
 Diphenyl-diphenyldiketon II, 161.  
 — phenyldesaurin I, 106.  
 Diphtalimid II, 330. 424.  
 Diphtalyl II, 34. 35. 37. 56. 329. 330.  
 Dipipecolymethan II, 215.  
 Dipropyl-anthron II, 115.  
 — benzol II, 70.  
 — carbinol I, 20.  
 — keton II, 174. 431. 433..  
 — pinakon I, 279.  
 Dipseudocumyltrichloräthan II, 196.  
 Dipyrrylketon I, 183.  
 Diresorcin II, 9.  
 — dicarbonsäure I, 204.  
 — phtalein II, 340.  
 Distyrensäure II, 429.  
 Distyrol II, 429.  
 Ditetramethylenketon II, 432.  
 Dithienyl II, 6.  
 — keton II, 161.  
 — methan II, 197.  
 — tribromäthan II, 197.  
 — trichloräthan II, 197.  
 Dithymol-äthan II, 198.  
 — phenylmethan II, 200.  
 — trichloräthan II, 199.  
 Ditolyl II, 6. 64.  
 — äthan II, 149. 195.  
 — äthylendiketon II, 161.  
 — chloräthan II, 407.  
 — diamidodinaphtyl II, 27. 28.  
 — dichinon II, 22.  
 — keton II, 158. 432.  
 — methan II, 148. 151. 195.  
 — propionsäure II, 240.  
 — pseudoisatin II, 240.  
 Ditolyltrichloräthan II, 196.  
 Ditriphenylmethylacetessigester I, 62.  
 Divalerylen II, 424.  
 Divanillin II, 27.  
 Divinyl II, 3.  
 Dixyllyl II, 64.  
 — äthan II, 149.  
 — äthylendiketon II, 161.  
 — chloräthan II, 407.  
 — keton II, 158.  
 — trichloräthan II, 196.  
 Dotriakontan II, 62. 63.  
 Duro-chinon I, 263.  
 — nitril I, 146.  
 Durol II, 66. 70.  
 — carbonsäure II, 164.  
 Duryl-diphenyldiketon II, 156. 161.  
 — säureamid II, 165.  
 Eikosan II, 62.  
 Ellagsäure II, 405.  
 Epicyanhydrin I, 135.  
 Erythrooxyanthrachinon II, 303.  
 Essigsäure I, 33.  
 — ester I, 166.  
 Euxanthon II, 437.  
 Flavanilin II, 220. 315.  
 Flavochinolin II, 403.  
 Flavolin II, 220.  
 Fluoren II, 4. 148.  
 Fluorescein II, 337. 338. 339.  
 — carbonsäure II, 341.  
 Fluoryl-benzylketon II, 157.  
 — phenyldesaurin I, 106.  
 Formanilid I, 150.  
 Formyl-essigester I, 52.  
 — methylessigester I, 52.  
 Fuchsin II, 15. 94.  
 Fumarsäure II, 54.  
 Furfur-acrolein I, 258.  
 — acrylsäure I, 230.  
 — äthenpyridin I, 272.  
 — angelikasäure I, 230.  
 — butylen I, 230. 231.  
 — nitroäthylen I, 265.  
 Furfural-acetessigester I, 247.  
 — aceton I, 258.  
 — malonsäureester I, 246.  
 Furoin I, 264.  
 Furyl-amin I, 174.  
 — cinchoninsäure II, 361.  
 — lutidindihydrodicarbonsäureester II, 265.

Furyltetramethyldiamidodiphenylmethan II, 215.

Galactosecarbonsäure I, 172.

— amid I, 157.

Gallacetophenon II, 293.

Gallein II, 340.

Gentisinaldehyd II, 100.

Gluco-cumar-aldehyd I, 261.

— säuremethylketon I, 261.

— ferula-aldehyd I, 261.

— säuremethylketon I, 261.

Glutarsäure I, 114.

Glycose II, 202.

Guajacolphtalein II, 340.

Hemimellithol II, 65.

Heptoylessigaldehyd I, 50.

Heptyl-acetessigester I, 61.

— alkohol I, 16.

— essigsäure I, 116.

— malonsäureester I, 66.

Hexa-äthylbenzol II, 145.

— decyl-benzol II, 68.

— tolylketon II, 155.

— dekan II, 62.

— methoxylaurin II, 19.

— methyl-athan II, 61.

— — anthracen II, 148.

— — benzol I, 191. 284. II, 141. 145.

— — diphenol II, 22.

— — paraleukanilin II, 188. 212. 308.

— — rosanilin II, 406.

— — triamido-dinaphtylphenylmethan II, 213.

— — — triphenyl-diketon II, 88.

— — — methan II, 89. 212.

— — oxy-benzolkalium I, 213.

— — diphenyl II, 9.

— — diphenylketon II, 438.

— — triphenyläthan II, 408.

— phenylrosanilin II, 406.

Hexaändecarbonsäureester I, 89.

Hexan II, 61.

Hexyl-acetessigester I, 61.

— äthylthienylketon II, 160.

— desoxybenzoïn I, 102.

— dimethylamidophenylketon II, 176.

— lutidindihydrodicarbonsäureester II, 263.

— malonsäureester I, 66.

— paraconsäure I, 243.

Hexyl-pentadecylketon II, 434.

— phenylketon II, 155.

— tetramethyldiamidodiphenylmethan II, 211.

— thienylketon II, 160.

— tridecylketon II, 434.

Homo-cuminsäurenitril I, 134.

— methoxysalicylaldehyd II, 101.

— methylsalicylonitril I, 147.

— oxy-benzaldehyd II, 98.

— — benzoësäure II, 106.

— — salicylsäure I, 205.

— phtalonitril I, 147.

— pyrrolcarbonsäure I, 201.

— salicyl-aldehyd II, 98.

— — säure II, 106.

— umbelliferon II, 223.

Hydrindonaphtendicarbonsäureester I, 77.

Hydro-anisoïn I, 277.

— benzoïn I, 276.

— — diacetat II, 48.

— — dibenzoat II, 48.

— chimonphtalein II, 340.

— cuminoïn I, 276.

— diphtallaktonsäure II, 34. 35.

— diphtalyl II, 34. 35.

— phtalylloxalester I, 53.

— piperoin I, 277.

— vanilloïn I, 277.

— zimmtsäure-benzylester II, 443.

— — nitril I, 134.

Imido-acetylcyanmethyl I, 126.

— äther I, 166.

— benzoylcyanäthyl I, 126.

— butyrylcyanpropyl I, 126.

— carbaminthiozimmssäure I, 235.

— propionylcyan-äthyl I, 126.

— — methyl I, 126.

Indigo II, 17. 46. 425. 438. 445. 447.

— dicarbonsäure II, 438. 446.

Indirubin II, 254.

Indol II, 7. 439. 440.

— carbonsäure II, 417.

— dicarbonsäure II, 420.

— methylketon II, 299.

Isoäthindiphtalid I, 252.

— allylentetracarbonsäureester I, 83.

— amyl-benzol II, 67. 181.

— — benzonitril I, 141.

— — cyanid I, 133.

— — hydro-anthranol II, 114.

— — — anthron II, 114.

- Iso-amyl-naphtalin II, 69. 147.  
 — — oxanthranol II, 113.  
 — — oxyessigsäureester I, 30.  
 — — phenol II, 184.  
 — — amyliidenacetessigester I, 247.  
 — — bernsteinsäureester I, 66.  
 — — butenyltricarbonsäureester I, 87.  
 — — butyl-acetessigester I, 61.  
 — — acridin II, 311.  
 — — benzol I, 12. II, 67. 71. 146.  
 181.  
 — — benzonitril I, 141. 150. 152.  
 — — cinchoninsäure II, 358.  
 — — cyanid I, 133.  
 — — desoxybenzoin I, 102.  
 — — essigsäure I, 33. 113.  
 — — hydroanthranol II, 114.  
 — — isophthalsäure II, 356.  
 — — lutidindihydrodicarbonsäure-  
 ester II, 263.  
 — — malonsäureester I, 66.  
 — — naphtol II, 184.  
 — — oxanthranol II, 112.  
 — — oxy-benzoëssäure I, 199.  
 — — isobuttersäure II, 108.  
 — — phenol II, 184.  
 — — phenylketon II, 435.  
 — — propiopropionsäureester I, 63.  
 — — tolunitril I, 150. 152.  
 — — butylidenacetessigester I, 247.  
 — — butyryl-acetophenon I, 50.  
 — — cyanessigester I, 97.  
 — — cyanid I, 137.  
 — — cymol II, 67. 146.  
 — — dehydracetsäure II, 248. 249.  
 — — dibutylen II, 180.  
 — — dulciticarbonsäure I, 157. 172.  
 — — duridin I, 179.  
 — — euxanthon II, 437.  
 — — hexylbenzol II, 72.  
 — — hydro-anisoin I, 277.  
 — — benzoïn I, 276.  
 — — piperoin I, 277.  
 — — oktan II, 451.  
 — — tetracarbonsäureester I, 77.  
 — — phtalophenon II, 162.  
 — — phtalsäure II, 10. 427.  
 — — propyl-acetbernsteinsäureester I,  
 65.  
 — — acetylenicarbonsäure I, 32.  
 — — äthenyltricarbonsäureester I,  
 69.  
 — — allyldimethylcarbinol I, 17.  
 — — benzoëssäure I, 33.  
 — — benzol II, 66. 145.  
 — — chinolin II, 374.  
 Iso-propyl-cinchoninsäure II, 358.  
 — — desoxybenzoin I, 102.  
 — — hexylketon II, 434.  
 — — iso-butylchinolin II, 370.  
 — — — phtalsäure II, 356.  
 — — kresol II, 184.  
 — — lutidindihydrodicarbonsäure-  
 ester II, 263.  
 — — malonsäureester I, 66.  
 — — naphtalin II, 147.  
 — — phenyl-cinchoninsäure II, 359.  
 — — — keton II, 434.  
 — — pyridin I, 182.  
 — — pyrrol II, 39.  
 — — pyrrylmethylketon II, 297.  
 — — thienylketon II, 160.  
 — — thiophen II, 148.  
 — — propylidenphtalid I, 251. 252.  
 — — tributylen II, 180.  
 — — valeryl-acetophenon I, 50.  
 — — cyanid I, 137.  
 — — xylyl-säure-amid II, 165.  
 — — — anilid II, 166.  
 — — — ester II, 76.  
 Jodbenzylcyanid I, 133.  
 — — benzylidenmalonsäure I, 246.  
 Ketipinsäureester I, 53. 95.  
 Ketohydrochinolin II, 290.  
 Kreosolcarbonsäure I, 204.  
 Kresol-aurin II, 294.  
 — — phtaleïn II, 337.  
 — — anhydrid II, 337.  
 — — phtalidin II, 288.  
 Kresorcincarcarbonsäure I, 204.  
 Kresotinsäure I, 198.  
 Kresoxyl-essigsäure I, 251.  
 — — methylenphtalid I, 251.  
 Kupferacetessigester I, 81.  
 — — acetylene I, 9.  
 Kyan-äthin I, 128.  
 — — benzylin I, 128.  
 — — diäthylpropin I, 128.  
 — — diphenyl-äthin I, 128.  
 — — benzylin I, 129.  
 — — isoamylin I, 128.  
 — — isobutin I, 128.  
 — — methäthin I, 128.  
 — — methin I, 128.  
 — — propin I, 128.  
 Kyaphenin I, 129.



Lävulose-carbonsäure I, 172.  
 — cyanhydrin I, 157.  
 Laktaron II, 432.  
 Lauron II, 432.  
 Leukaurin II, 201.  
 Leuko-malachitgrün II, 211.  
 — — aldehyd II, 215.  
 — opiaurin, II, 201.  
 — salicylaldehydgrün II, 213.  
 Lutidin II, 428.  
 — carbonsäureester II, 266.  
 — dihydrodicarbonsäureester II, 265.  
 Lutidylchinolyl II, 402.

Malachitgrün II, 84. 176.  
 Maleinfluoresscin II, 342.  
 Malon-anilsäure I, 202.  
 — — ester, Darst. I, 65; Alkylierung I, 166.  
 Mandelsäure I, 155. 168.  
 — nitril I, 158.  
 Mannitosecarbolsäure I, 157. 172.  
 Mesitenlaktonecarbolsäure II, 248.  
 Mesitonsäure I, 156.  
 Mesityl-diphenyldiketon II, 161.  
 — oxyd I, 23. 256.  
 — säure I, 156.  
 — triphenyltriketon II, 161.  
 Mesitylen I, 284. II, 45. 65. 145.  
 229. 250. 251.  
 — phtaloylsäure I, 210.  
 Methan-dimalonsäureester I, 69.  
 — tetracarbonsäureester I, 86.  
 Methendimalonsäureester I, 70.  
 Methenyltricarbonsäureester I, 86.  
 Methoxy-acetumarsäure I, 239.  
 — benzoëssäureanilid II, 171.  
 — benzophenon II, 168.  
 — benzylidenmalonsäure I, 246.  
 — chinaldin II, 373.  
 — chinolin II, 397.  
 — cumarin I, 239.  
 — dichinolylin II, 403.  
 — diphenylmethan II, 126.  
 — naphtoëssäureamid II, 170.  
 — naphtyl-methylketon II, 168.  
 — — phenylketon II, 168.  
 — nitrophenylchinolin II, 368.  
 — oxy-benzaldehyd II, 100.  
 — — chinaldin II, 327.  
 — phenyl-amido-essigsäure I, 173.  
 — — — nitril I, 162.  
 — — cinchoninsäure II, 361.

Methoxy-phenylzimmtsäure I, 239.  
 — salicyl-aldehyd II, 100.  
 — — säure I, 198.  
 — stilben I, 239.  
 — thymoacrylsäure I, 237.  
 — toluylsäureamid II, 169.  
 — zimmtsäure I, 236.  
 Methronol II, 429.  
 Methronsäure I, 248.  
 Methyl-acet-bernsteinsäureester I, 64. 85.  
 — — essigester I, 60.  
 — — glutarsäureester I, 85.  
 — acetone II, 431.  
 — acetopyronon II, 248.  
 — acetyl-acetessigester I, 80.  
 — — hexamethylencarbolsäure-ester I, 73.  
 — — pentamethylencarbolsäure-ester I, 73.  
 — — acridin II, 8. 311. 312.  
 — äthenyl-tricarbonsäure I, 110.  
 — — ester I, 87.  
 — äthyl-acet-bernsteinsäureester I, 65. 85.  
 — — — essigester I, 60.  
 — — acetone I, 119.  
 — — acrolein I, 257.  
 — — benzol II, 65. 149.  
 — — carbinol I, 16.  
 — — chinolin II, 369. 374.  
 — — indol II, 415.  
 — — isopropylcarbinol I, 21.  
 — — keton I, 23. 24. II, 433.  
 — — malonsäureester I, 66.  
 — — oxyessigsäure I, 30.  
 — — pinakon I, 279.  
 — — propyl-carbinol I, 17. 21.  
 — — — methan II, 62.  
 — — pyridin I, 183. II, 204.  
 — — thienylketon II, 159.  
 — — toluchinolin II, 370. 371.  
 — — allylpropylcarbinol I, 17.  
 — — amido-crotonsäureester I, 64.  
 — — naphtylhydronaphtochinolin II, 381.  
 — — phenyloxytrichloräthan I, 270.  
 — — amin I, 175.  
 — — amyl-keton I, 23. 119.  
 — — — pinakolin I, 23.  
 — — anhydroacetonebenzil I, 263.  
 — — anthracen II, 36. 231.  
 — — — hexahydrür II, 39.  
 — — anthra-chinon II, 280.  
 — — gallol II, 306.  
 — — benzyl-acetessigester I, 62.

- Methyl-benzyl-aceton II, 435.  
 — — keton I, 23. II, 434.  
 — — cyanhydrin I, 158.  
 — — malonsäureester I, 67.  
 — brom-butylketon I, 119.  
 — — thienylketon II, 159.  
 — butylpinakon I, 280.  
 — carbostyryl II, 322.  
 — chinaldin II, 370.  
 — chinizarin II, 349.  
 — chinolin II, 218. 369. 376. 377.  
 379. 390. 391.  
 — — carbonsäureester II, 218.  
 — chlorthienylketon II, 160.  
 — cinchoninsäure II, 259. 358.  
 — collidindihydrodicarbonsäure-  
 ester II, 265.  
 — cumarilsäureester II, 235.  
 — cumarin II, 244.  
 — cumylketon II, 154.  
 — cyanessigester I, 97.  
 — cymylketon II, 154.  
 — daphnetin II, 245.  
 — decylketon II, 434.  
 — dehydrohexoncarbonsäureester I,  
 73.  
 — desoxybenzoin I, 102. II, 157.  
 — diacetamin II, 255.  
 — diäthyl-benzol II, 250.  
 — — carbinol I, 20.  
 — diallylcarbinol I, 27.  
 — dicarboxylglutakonsäureester I,  
 70.  
 — dichinolylin II, 403.  
 — diheptylcarbinol I, 119.  
 — dihydrochinolin II, 91.  
 — diisopropyldihydrochinolin II, 92.  
 — dimethyldihydrochinolin II, 92.  
 — diphenyl II, 148.  
 — — keton II, 154.  
 — dipropylbenzol II, 251.  
 — dodecylketon II, 434.  
 — durylketon II, 154.  
 — glutarsäure I, 114.  
 — heptadecylketon II, 434.  
 — hexadecyl-benzol II, 68.  
 — — keton II, 434.  
 — hexamethylenmethylketon I, 120.  
 — hexylketon II, 433.  
 — hydrindon II, 272.  
 — hydrochinoncarbonsäure I, 198.  
 — hydroxyglutarsäurenitril I, 157.  
 — hydrozimmitsäurebenzylester II,  
 444.  
 — inden II, 228.  
 — — carbonsäure II, 228.  
 Methyl-indol II, 413. 414.  
 — — carbonsäure II, 417. 418.  
 — — ester II, 419.  
 — — essigsäure II, 420.  
 — — methylketon II, 299.  
 — isatintolylimid II, 408.  
 — isoamyl-benzol II, 67. 125.  
 — — keton II, 433.  
 — isobutyl-benzol II, 181.  
 — — keton I, 24. II, 433.  
 — isophtalsäure II, 356.  
 — isopropyl-carbinol I, 21.  
 — — keton I, 24. II, 433.  
 — jod-äthylthienylketon II, 160.  
 — — thienylketon II, 159.  
 — ketol II, 414.  
 — — carbonsäure I, 201.  
 — lepidon II, 324.  
 — methoxydesoxybenzoin I, 102.  
 — methylthienylketon II, 159.  
 — naphthindol II, 416.  
 — — essigsäure II, 420.  
 — naphthalin II, 68. 69. 149.  
 — naphto-chinaldin II, 381.  
 — — cumarin II, 244.  
 — — furancarbonsäureester II, 236.  
 — naphtol II, 235.  
 — naphthylketon II, 154.  
 — nitrophenylchinolin II, 368.  
 — nonylketon I, 119. II, 434.  
 — oktyl-keton I, 119. II, 434.  
 — — thienylketon II, 159.  
 — — thiophen II, 74.  
 — oxanthranol II, 112.  
 — oxybernsteinsäure I, 157.  
 — penta-decylketon II, 434.  
 — — methylphenylketon II, 154.  
 — — methylen-dicarbonsäureester  
 I, 76.  
 — — — methylketon I, 121.  
 — phenanthrolin II, 401. 402.  
 — phenyl-acridin II, 312.  
 — — äthylketon II, 435.  
 — — amidobenzoylchlorid II, 87.  
 — — anthranol II, 287.  
 — — butylen II, 72.  
 — — chinolin II, 220. 368. 380.  
 — — cinchoninsäure II, 359.  
 — — indol II, 414. 416.  
 — — keton I, 23. 120. II, 153. 434.  
 — — pinakon I, 280.  
 — propiopropionsäureester I, 63.  
 — propyl-acetessigester I, 61.  
 — — benzol II, 67.  
 — — carbinol I, 16. 21.  
 — — cumarin II, 222.

- Methyl-propyl-essigsäure I, 112.  
 — — keton I, 23. II, 433.  
 — — methylecyanid I, 133.  
 — — phenylketon II, 154.  
 — — pinakon I, 280.  
 — — pyridin II, 205.  
 — pseudobutylketon I, 23.  
 — pyridylketon II, 435.  
 — pyrrol-dimethyldiketon II, 298.  
 — — keton II, 296. 297.  
 — — — carbonsäureester II, 297.  
 — — methylketon II, 297.  
 — resorcincarbonsäure I, 198.  
 — stilbazol I, 271.  
 — stilben II, 428.  
 — tetradecylketon II, 434.  
 — thienylketon II, 158.  
 — thiophen II, 73.  
 — — carbonsäure II, 77.  
 — — — amid II, 166.  
 — thioxenylketon II, 159.  
 — tolylsäureamid II, 165.  
 — tolylketon II, 153. 434.  
 — tridecylketon II, 434.  
 — umbelliferon II, 223. 244. 245. 246.  
 — — carbonsäure II, 246.  
 — undecylketon II, 434.  
 — xanthon II, 277.  
 — xylylketon II, 153.  
 — zimmet-aldehyd I, 260.  
 — — säure I, 233.  
 Methylen-dimalonsäureester I, 76.  
 — dioxy-phenylmethacrylsäure I, 237.  
 — — zimmtsäure I, 237.  
 — diphenylen II, 6.  
 — — oxyd II, 26.  
 Milchsäure I, 155.  
 — nitril I, 155.  
 Monochlorbutyläthyläther I, 14.  
 Myriston II, 432.  
  
 Naphtacridin II, 382.  
 Naphtalfluoresceïn II, 341.  
 Naphtalin II, 5. 6. 20.  
 Naphtidin I, 187.  
 Naphtanthrachinon II, 282.  
 Naphtindol II, 414. 419.  
 — carbonsäure II, 419.  
 — sulfonsäure II, 427. 428.  
 Naphto-chinaldin II, 372.  
 — chinolin II, 392. 393. 395.  
 — — sulfonsäure II, 398.  
 — — cumarin I, 239. II, 222.  
 — nitril I, 141. 142. 143. 146.  
 Naphtoessäure I, 165. II, 427.  
  
 Naphtoessäureamid II, 166.  
 Naphtol II, 284.  
 — carbonefinanhydrid II, 341.  
 — maleinfluresceïn II, 342.  
 — phtaleïn II, 337.  
 — — anhydrid II, 337.  
 Naphtoyl-ameisensäure I, 168.  
 — benzoessäure I, 211.  
 — cyanid I, 138.  
 — formamid I, 168.  
 Naphtyl-acetal II, 199.  
 — acrylsäure I, 233.  
 — benzylketon II, 157.  
 Natracetessigester I, 41.  
 Natriumacetylene I, 9.  
 Nitro-acetophenon I, 122.  
 — benzoessäure I, 265.  
 — benzo-nitril I, 146.  
 — — phenon II, 157.  
 — benzoyl-acetessigester I, 80.  
 — — ameisensäure I, 168.  
 — — cyanid I, 138.  
 — — malonsäureester I, 83.  
 — — trimethylencarbonsäureester I, 74.  
 — — benzyl-cyanid I, 133.  
 — — malonsäureester I, 67.  
 — benzyliden-chinaldin I, 273.  
 — — lepidin I, 274.  
 — — malonsäure I, 246.  
 — bittermandelölgrün II, 176.  
 — chinolin II, 395. 396.  
 — cinnamenyl-vinylmethylketon I, 260.  
 — — methylketon I, 123.  
 — cinnamyl-acetessigester I, 80.  
 — — acetone I, 122.  
 — — acroleïn I, 260.  
 — — ameisensäure I, 248.  
 — cumenylacrylsäure I, 234.  
 — cyantoluol I, 147.  
 — diamidotriphenylmethan II, 208.  
 — dicinnamenylvinylketon I, 260.  
 — dimethoxydiamidotriphenylmethan II, 208. 209.  
 — dimethylamidobenzhydrol I, 271.  
 — diphenyl-diacetylen I, 10.  
 — — methan II, 146. 181. 182.  
 — diphtalyl II, 330.  
 — methoxyzimmtsäure I, 238.  
 — methylcumarilsäureester II, 235.  
 — oxybenzoessäure II, 105.  
 — phenyl- butin - carbonsäure I, 234.  
 — — — dicarbonsäure I, 246.  
 — — chinolin II, 368.

Nitro-phenyl-dehydrohexoncarbon-  
säureester I, 74.

— — diamido-diisobutylidiphenyl-  
methan II, 210.

— — — ditolylmethan II, 208. 209.  
210.

— — — dixylmethan II, 210.

— — — dianisidylmethan II, 208. 209.

— — — ditolylmethan II, 197.

— — — lutidindihydrodicarbonsäure-  
ester II, 264.

— — — milchsäure-aldehyd I, 259.

— — — methylketon I, 259.

— — — oxyäthylchinolin I, 274.

— — — paraconsäure I, 242.

— — — tetra-äthylamidodiphenylme-  
than II, 213. 214.

— — — methyl-diamido-dichloridi-  
phenylmethan II, 212.

— — — — diphenylmethan II, 212.

— — — — ditolylmethan II, 212.

— — — salicylsäure II, 105.

— — — tolunitril I, 146.

— — — triphenylmethan II, 197.

— — — zimmet-aldehyd I, 259. 260.

— — — säure I, 233.

Nonylensäure I, 234.

Oenanthon II, 431.

Okto-decylbenzol II, 68.

— — dekan II, 62. 63.

— — — methyltetraamidotetraphenyl-  
äthan II, 89.

Oktointesserakaidekacarbonsäure-  
ester I, 89.

Oktyl-acetessigester I, 61.

— — alkohol I, 21.

— — — benzol II, 68.

— — — benzonitril I, 150.

— — — cyanid I, 133.

— — — desoxybenzoïn I, 102.

— — — thienylidimethylidiketon II, 162.

— — — thiophen II, 74.

Opiaurin II, 201.

Orcaceteïn II, 343.

Orcendialdehyd II, 101.

Orcin-aurin II, 294.

— — — phtaleïn II, 340.

Orcylaldehyd II, 101.

Oxäthyl-acetessigester I, 64.

— — — äthylacetessigester I, 64.

Oral-essigester I, 53.

— — — lävulinsäureester I, 54.

— — — säure II, 9. 23.

Oxalyl-diessigester I, 53.

— — — diaceton I, 50.

Oxalylacetophenon I, 50.

Oxy-anthra-chinon II, 280. 303. 347.

— — — cumarin II, 354.

— — — gallol II, 304.

— — — benzaldehyd II, 98.

— — — benzoësäure I, 197. II, 105.

— — — benzophenon II, 127.

— — — benzoat II, 177.

— — — benzylalkohol II, 108.

— — — benzyliden-chinaldin I, 273.

— — — lepidin I, 274.

— — — buttersäure I, 133. 155. 167.

— — — caprylsäurenitril I, 155.

— — — chinaldin II, 326. 372. 376.

— — — carbonsäure I, 200.

— — — chinolin II, 396.

— — — carbonsäure I, 200. II, 107.  
219.

— — — chinolyl-methylketon II, 219.

— — — phenylketon II, 219.

— — — chlordinitroacridin II, 313.

— — — cumarin II, 223.

— — — diamidotriphenylmethan II, 208.

— — — dimethyl-chinaldin II, 326.

— — — chinolin II, 323. 326. 382. 385.

— — — diphenyl-methan II, 93. 126.

— — — phtalid II, 335.

— — — diphenylenketon II, 277.

— — — diphtalyl II, 330.

— — — hydrobenzoïn I, 277.

— — — isoamylchinolin I, 272.

— — — isobuttersäure I, 155.

— — — isobutyllessigsäurenitril I, 155.

— — — isodurysäure I, 199.

— — — isohydrobenzoïn I, 277.

— — — isophtal-aldehyd II, 101.

— — — säure II, 107.

— — — isovaleriansäure I, 30.

— — — nitril I, 155.

— — — lutidincarbonsäureester II, 421.

— — — mesitylsäure I, 198.

— — — methyl-alizarindimethyläther II,  
350.

— — — anthrachinon II, 337. 347. 348.

— — — chinaldin II, 326.

— — — chinolin II, 322. 326.

— — — cumarilsäureester II, 237.

— — — naphtochinolin II, 323.

— — — toluchinolin II, 323. 326.

— — — xanthon II, 294.

— — — naphthaldehyd II, 99.

— — — naphtochinaldin II, 327.

— — — naphtoësäure I, 199.

— — — naphrylmethylketon II, 285. 293.

— — — phenyl-acridin II, 312.

— — — äthylketon II, 94.

- Oxy-phenyl-anthranol II, 287.  
 — — chinolin II, 324. 328.  
 — — — carbonsäureester II, 289.  
 — — cinchoninsäure II, 362.  
 — — propylketon II, 94.  
 — — tetramethyldiamidodiphenyl-  
   methan II, 213.  
 — — toluchinolincarbonsäureester  
   II, 289.  
 — — tolylmethan II, 126.  
 — — thionaphten I, 242. II, 286.  
 — — toluylsäure II, 106.  
 — — trimesinsäure I, 198.  
 — — trimethylchinaldin II, 327.  
 — — uvitinsäureester I, 74.  
 — — xanthon II, 294. 437.  
  
 Palmiton II, 432.  
 Pararosanilin II, 15. 16.  
 Parvolin II, 204. 205.  
 — dihydrodicarbonsäureester II, 262.  
 Penta-äthylbenzol II, 145.  
 — decylphenylketon II, 155.  
 — — tolylketon II, 155.  
 — — xylylketon II, 155.  
 — methyl-äthol I, 20. 21.  
 — — benzamid II, 165.  
 — — benzoëssäure II, 164.  
 — — benzol I, 191. II, 145.  
 — — benzonitril I, 149.  
 — — phenylglyoxylsäure II, 165.  
 — methylen-diamin I, 174. 175.  
 — — dicarbonsäure I, 117.  
 — — tetracarbonsäureester I, 93.  
 — — oxyanthrachinon II, 305.  
 Pentan I, 12.  
 — — dicarbonsäure I, 117.  
 — — tetra-carbonsäure I, 117.  
 — — — ester I, 93.  
 Perchloräthan II, 55.  
 Phenacetin II, 343.  
 Phenacyl-acet-essigsäure I, 108.  
 — — — ester I, 78.  
 — — acetone I, 123.  
 — — äthylmalonsäureester I, 79.  
 — — benzoylessigester I, 79.  
 — — malonsäureester I, 79.  
 Phenanthren II, 4. 5. 6. 20. 72.  
 — — chinondicyanhydrin I, 157.  
 — — hydrochinon II, 46.  
 Phenanthridin II, 8.  
 Phenanthrolin II, 395. 396. 400. 401.  
 Phenetyl-methylketon II, 168.  
 — — pentadecylketon II, 169.  
 Phenonaphtoxanthon II, 277.  
  
 Phenol-phtalein II, 335. 336.  
 — — anhydrid II, 336.  
 — — phtalidin II, 287.  
 Phenoxy-methylenphtalid I, 251.  
 — — zimmtsäure I, 235.  
 Phenyl-acet-amid I, 166.  
 — — oxyphenyl-desaurin I, 106.  
 — — acetopropionsäure I, 124.  
 — — acetyl-acetessigester I, 80.  
 — — acetone I, 122.  
 — — acetylenbenzoylessigsäure I, 113.  
 — — acridin II, 311. 423. 424.  
 — — — carbonsäure II, 313.  
 — — äthyl-amin I, 174.  
 — — keton I, 23.  
 — — amido-essigsäure I, 173.  
 — — — nitril I, 162.  
 — — anilido-essigsäure I, 174.  
 — — — nitril I, 162.  
 — — anisyl-desaurin I, 106.  
 — — anthranol II, 287.  
 — — benzanilid II, 166.  
 — — benzoylessigester I, 106.  
 — — benzyl-keton II, 157. 291. 435.  
 — — pinakon I, 281.  
 — — bernsteinsäure-ester I, 86.  
 — — — nitril I, 136. 137.  
 — — carbazocridin II, 314.  
 — — chinaldin II, 220. 258.  
 — — chinaldylketon II, 373.  
 — — chinolin II, 218. 368.  
 — — chinophtalon II, 332.  
 — — cinchoninsäure II, 260. 359.  
 — — crotonsäure I, 231. 244.  
 — — cumarin I, 238.  
 — — cyanid I, 141. 142. 145. 149. 150.  
   152. II, 8.  
 — — cymylketon II, 126. 156.  
 — — dehydrohexoncarbonsäureester  
   I, 74.  
 — — diamidoditolylmethan II, 211.  
 — — diphenylenmethan II, 183.  
 — — diphenyl-yl-keton II, 157.  
 — — — methan II, 125.  
 — — dixylmethan II, 182.  
 — — durylketon II, 156.  
 — — essigsäure I, 164. 165. II, 54.  
 — — — ester I, 166.  
 — — fluoren II, 93. 183.  
 — — fluorylmethan II, 125.  
 — — glyoxylsäure I, 168. II, 164.  
 — — homoparaconsäure I, 240.  
 — — hydrazidopropionitril I, 163.  
 — — indol II, 7. 414. 415. 440.  
 — — — carbonsäure II, 418.  
 — — isocrotonsäure I, 240.

- Phenyl-isophtalsäure II, 356.  
 — kresylmethan II, 126.  
 — lutidindihydrodicarbonsäureester II, 263.  
 — lutidonecarbonsäure II, 422.  
 — mesitylmethan II, 146.  
 — methylketon I, 23. 120. II, 153. 434.  
 — naphthalin II, 92.  
 — naphthindol II, 414. 416.  
 — naphtocinchoninsäure II, 360.  
 — naphtyl-carbazol II, 8.  
 — — keton II, 127. 156. 291.  
 — — methan II, 147.  
 — — pinakolin II, 34.  
 — oxy-crotonsäurenitril I, 158.  
 — — pivalinsäure I, 232.  
 — paraconsäure I, 240.  
 — phenanthrylmethan II, 125.  
 — phenonaphtracridin II, 313.  
 — propiolsäure I, 32.  
 — pseudocumylketon II, 156.  
 — pyridin II, 117.  
 — thienyl-keton II, 160.  
 — — methan II, 182.  
 — thiotolylketon II, 160.  
 — tolyl II, 6. 64.  
 — — äthan II, 125.  
 — — essigsäure II, 128.  
 — — keton II, 126. 155. 157. 291. 435.  
 — — methan II, 93. 124. 125. 146. 147.  
 — — pinakolin II, 33.  
 — — pinakon I, 281.  
 — trimethyl-tricarbonsäureester II, 43.  
 — — triketon II, 202.  
 — umbelliferon II, 245.  
 — xylyl-cymylmethan II, 183.  
 — — keton II, 155. 156.  
 — — methan II, 125.  
 — — pinakolin II, 33.  
 — zinnmtsäure I, 234.  
 — — nitril I, 265.  
 Phenylen-cyanid I, 143.  
 — diacrylsäure I, 248.  
 — — methylketon I, 262.  
 — dimilchsäuremethylketon I, 262.  
 — diphenyldiketon II, 162.  
 — dipropionsäure I, 117.  
 — naphtylenoxyd II, 20.  
 Phenytronsäure I, 249.  
 Phloroglucin-carbonsäure I, 203.  
 — phtalein II, 340.  
 — tricarbonsäureester I, 43.  
 Phloroglucinvanillein II, 201.  
 Phoron I, 256.  
 — säure I, 156.  
 Phtalid II, 34. 35.  
 Phtalophenon II, 162.  
 Phtaloxylidimalonester I, 83.  
 Phtalyl-acetessigester I, 82.  
 — dimalonsäureester I, 83.  
 — essigsäure I, 249. 250.  
 — malonsäureester I, 83.  
 — phenylessigsäure I, 250.  
 — propionsäure I, 250.  
 Picolin I, 182. II, 204. 205. 405. 423.  
 Pinakon I, 279. 281.  
 Pinakolin I, 23.  
 — alkohol I, 280.  
 — pinakon I, 280.  
 Piperidin I, 175.  
 Propargylentetracarbonsäureester I, 90.  
 Propargylpentacarbonsäureester I, 89.  
 Propindiphtalid I, 252.  
 Propio-homoferulasäure I, 236.  
 — propion-aldehyd I, 50.  
 — — säureester I, 41. II, 173.  
 Propionsäure I, 33. 165.  
 — ester I, 166.  
 Propionyl-acetophenon I, 49.  
 — ameisensäure I, 168.  
 — buttersäureester II, 174.  
 — cyan-essig-aldehyd I, 50.  
 — — ester I, 97.  
 — cyanid I, 137.  
 — malonsäureester I, 82.  
 — propionsäureester I, 41. II, 173.  
 Propyl-acetessigester I, 61.  
 — acetylen-carbonsäure I, 32.  
 — äthylyl-tricarbonsäureester I, 69.  
 — alkohol I, 16.  
 — amin I, 174.  
 — anthranolpropyläther II, 115.  
 — benzoësäure I, 33. II, 76.  
 — benzol I, 13. II, 66. 152.  
 — benzonitril I, 152.  
 — desoxybenzoin I, 102.  
 — hexylcarbinol I, 16.  
 — isopropylbenzol I, 13.  
 — kresol II, 184.  
 — lutidindihydrodicarbonsäureester II, 262.  
 — malonsäureester I, 95.  
 — oxanthranol II, 112.  
 — paraconsäure I, 243.  
 — phenol-carbonsäure I, 198.  
 — phenyl-keton I, 120. II, 434.

Propyl-phenylpinakon I, 281.  
 — propiopropionsäureester I, 63.  
 — pyridin I, 182.  
 — thiophen II, 73.  
 — — carbonsäure II, 77.  
 Propylen I, 13.  
 — cyanhydrin I, 135.  
 — cyanid I, 134. 137.  
 Proto-catechu-aldehyd II, 99.  
 — — säure I, 203.  
 Pseudo-chinolin-carbonsäure II, 399.  
 — cumol II, 45. 65. 145. 229.  
 — — phthaloylsäure I, 211.  
 — lutidostyryl-carbonsäureester II, 421.  
 — orsellinsäure I, 198.  
 — phenanthrolin II, 396. 400.  
 Pyrenolin II, 394.  
 Pyridin II, 21. 117.  
 Pyro-cinchonsäure II, 53. 54.  
 — gallovanillein II, 201.  
 — mellithintetranaphtolanhydrid II, 343.  
 — phthalon II, 331.  
 — tartrylfluorescein II, 342.  
 — tritarsäure I, 115. 236.  
 Pyrrole-carbonsäure I, 205. II, 107.  
 Pyrrolidin I, 175.  
 Pyrrolylpyrrol I, 183.  
 Pyrrol-cinnamenylketon I, 259.  
 — dimethyldiketon II, 298.  
 — methylketon I, 183. II, 296. 297.  
 — phenylketon II, 298.  
 Quecksilberalkyle I, 9.  
 Res-acetein II, 293.  
 — acetophenon II, 293.  
 — aurin II, 294.  
 Resorcen-dialdehyd II, 100. 102.  
 — — monomethyläther II, 102.  
 Resorcin-citrein II, 342.  
 — oxalein II, 341. 342.  
 — phtalein II, 337. 338. 339.  
 — tartrein II, 342.  
 Resorcy-aldehyd II, 100.  
 — säure I, 203. 204.  
 Rhodamin II, 343.  
 Rosanilin II, 15. 16.  
 Ruff-gallol II, 302. 304. 305. 306. 307.  
 — opin II, 303.

Säureamide I, 166. 167.  
 Saligenin II, 108.

Salicyl-aldehyd II, 98.  
 — — cyanhydrin I, 158.  
 — glycolsäure I, 169.  
 — säure I, 197. II, 105.  
 Senföle I, 152.  
 Skatol II, 413.  
 — carbonsäure I, 201.  
 Stearinsäure I, 116.  
 Stearon II, 432.  
 Stilbazol I, 271.  
 Stilben I, 234. II, 20. 25. 36. 38. 40.  
 — 44. 47. 72. 93. 426. 428.  
 — chlorid II, 55.  
 — dicarbonsäure II, 120. 122.  
 Styrogallol II, 354.  
 Styrol II, 4. 5. 6. 152.  
 Succinyl-acetessigester I, 82.  
 — bernsteinsäureester I, 42. 43. II, 122.  
 — fluorescein II, 342.  
 Sulfonfluorescein II, 343.  
 Sylvan-carbon-acetessigester II, 253.  
 — — essigester II, 253.

Teraconsäureester I, 45.  
 Terephthalophenon II, 162.  
 Terephthalsäure II, 10. 76.  
 Tetra-acetylendicarbonsäure I, 11.  
 — äthyl-benzidin II, 23.  
 — — benzol II, 145.  
 — — diamido-triphenyl-carbinol II, 85.  
 — — — — methan II, 211.  
 — — — — rhodamin II, 344.  
 — — — — rosamin II, 86.  
 — amylen I, 283.  
 — brom-dibromoxyl-diphenochinon II, 45.  
 — — dioxyphenylanthranol II, 287.  
 — — phenolphthalidin II, 287.  
 — chlor-anthracen II, 38.  
 — — anthrachinon II, 280.  
 — — — — sulfonsäure II, 280.  
 — — benzoylbenzoesäure I, 212.  
 — — diphtalyl II, 330.  
 — — fluorescein II, 339.  
 — dekan II, 62.  
 — hydro-chinaldin II, 369. 377.  
 — — naphtalin-dicarbonsäure I, 118.  
 — — — — tetracarbonsäureester I, 78. 94.  
 — methoxyindigodicarbonsäure II, 446. 448.  
 — methyl-äthan II, 61.  
 — — äthylen II, 121.





Tri-carballylsäure I, 114.  
 — chinaldylcarbinol II, 373.  
 — chlor-acetophenon II, 154.  
 — — acetylcyanid I, 138.  
 — — äthyliden-acetessigester I, 247.  
 — — malonsäureester I, 246.  
 — — chinolin I, 318.  
 — — isoglycerinsäure I, 168.  
 — — mesitylen II, 141.  
 — — methylparaconsäure I, 243.  
 — — milchsäure I, 155.  
 — — oxy-äthylidennaphtochinaldin I, 275.  
 — — — propyl-chinolin I, 272.  
 — — — pyridin I, 271.  
 — — — isobuttersäurenitril I, 156.  
 — — toluchinolin II, 318.  
 — — valero-laktinsäure-ester I, 166.  
 — — — nitril I, 155.  
 — — decyl-cinchoninsäure II, 359.  
 — — lutidindihydrodicarbonsäure-ester II, 263.  
 — — mesinsäure I, 284.  
 — — — ester I, 52. II, 221.  
 — — methyl-acetonitril I, 135.  
 — — anthracen II, 37. 231. 232.  
 — — anthra-chinon II, 281.  
 — — — gallol II, 307.  
 — — benzyldiamidotriphenylmethan II, 214.  
 — — — carbinol I, 20.  
 — — — chinaldin II, 372.  
 — — — chinolin II, 257. 392.  
 — — diäthylamidobenzol I, 179.  
 — — glutarsäure II, 52.  
 — — hexadecylbenzol II, 68.  
 — — indol II, 439.  
 — — oxybenzaldehyd II, 98.  
 — — pyridin II, 385.  
 — — thiophencarbonsäureamid II, 166.  
 — — — tricumarin II, 246.  
 — — methylen-carbonsäure I, 117.  
 — — — cyanid I, 134.  
 — — dicarbonsäureester I, 76. II, 43.  
 — — tetracarbonsäure I, 110.  
 — — — — ester I, 90. 93.  
 — — — tricarbonsäure-ester I, 90.  
 — — — methylester II, 42.  
 — — naphtol-hemianhydridpyromellithin II, 343.  
 — — — pyromellithin II, 343.  
 — — oxy-acetophenon II, 293.  
 — — benzophenon II, 294.  
 — — diphenylketon II, 294.  
 — — isobuttersäure I, 156.

Tri-oxy-trinaphtyläthan II, 407.  
 — — — triphenyl-äthan II, 407.  
 — — — carbinolanhydrid II, 167.  
 — — — methan II, 200. 201.  
 — — — tritolyläthan II, 407.  
 — — phenoläthan II, 407.  
 — — phenyl-acetonitril I, 136.  
 — — — äthan II, 150.  
 — — — äthylamin I, 174.  
 — — — benzol II, 93. 251.  
 — — — carbinmalonsäureester I, 67.  
 — — — carbinol II, 151.  
 — — — essigsäure II, 164.  
 — — — methan II, 126. 148. 149. 150. 151. 152. 182. 197.  
 — — — pararosamin II, 442.  
 — — — propan II, 150.  
 — — — pyridin II, 385.  
 — — — toluylen-diamin II, 22.  
 — — — triamin II, 24.  
 — — — tolyl-benzol II, 251.  
 — — — methan II, 150. 151.  
 — — — xylolmethan II, 182.  
 Tropasäure I, 172.

Umbelliferon II, 223.  
 Uvinsäure I, 156. 236.  
 Uvitinsäure II, 356.

Valeriansäure II, 54.  
 Valeron II, 431.  
 Valeronitril I, 133.  
 Valerylvaleriansäureester I, 173.  
 Vanillyltetramethyldiamidodiphenylmethan II, 213.  
 Veratrumsäureamid II, 170.  
 Vinyl-diacetonamin II, 255.  
 — pyridin II, 7.

Xanthon II, 276.  
 Xanthopurpurin II, 303.  
 Xeronsäure II, 54. 429.  
 Xylidin I, 179.  
 Xylo-benzylamin I, 175.  
 — chinolin II, 391.  
 — chinon I, 263.  
 — nitril I, 141. 145. 150.  
 Xylol II, 45. 65. 69. 144.  
 Xylorincarbonsäure I, 204.  
 Xyloyl-benzoësäure I, 210.  
 — diphenylamid II, 167.  
 Xylyl-benzylketon II, 157.  
 — säure I, 33.

Xylyl-säure-amid II, 165.

— — chlorid II, 164.

— — ester II, 76.

Xylylen-cyanid I, 134.

— dichlordimalonsäureester I, 77.

— dimalonsäureester I, 109.

Zimmt-aldehyd I, 256. 259.

— carbonsäureester I, 248.

— säure I, 109. 230. 231. 235. 243.

— säuremethylketon II, 435.

Zinkalkyle I, 8.

### Berichtigungen.

Bd. II, Seite 169, Zeile 15 v. o. lies Phenethylpentadecylketon statt Phenylpentadecylketon.

„ „ 241, „ 6 v. u. „ o-Diphenylketon st. o-Diphenylketon.

„ „ 255, „ 16 v. o. „ Aethyldiacetonamin statt Aethylacetonamin.

**Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.**

**DRECHSEL, Prof. Dr. E., Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen und zur qualitativen Analyse.** 2. umgearb. Auflage. 1888. Mit Spectraltafel. geb. *M* 3.—

Eine der wissenschaftlich wie praktisch wertvollsten unter den zahlreichen Einleitungen in die Chemie, und zum akademischen Unterricht wie zum Selbststudium empfehlenswert . . . „Ausstattung musterhaft“  
(*Chemikerzeitung*).

**EVERETT, J. D., Physikalische Einheiten und Constanten.** Nach der 3. engl. Ausgabe bearbeitet von Dr. P. Chappuis und Dr. Kreichgauer, Assist. am Bureau internat. des poids et mesures, Breteuil. 126 Seiten. gr. 8°. 1888. *M* 3.—

„Alle eingeführten Elemente sind nach Wesen und Bedeutung ausreichend, exact und leicht verständlich erklärt. Wiewohl der Verfasser alle jene physikalischen Zahlen nur als Beispiele für den Gebrauch der Einheiten gelten lassen will, so kann deren Zusammenstellung sehr wohl auch den weitem Anspruch machen, einem unzählich oft eintretenden Bedürfnis beim Rechnen als Hilfsmittel zu dienen.“

(*Archiv der Mathematik und Physik VII, 2*)

**FLEISCHER, Dr. E., Die Titrimethode als selbständige quantitative Analyse.** 3. Aufl. 350 Seit. gr. 8° m. Fig. 1887. *M* 7.50.

Enthält nur praktisch brauchbare Methoden. — Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich der Verfasser auch in dieser 3. Aufl. unter Angabe der Gründe der Aequivalentformeln bedient hat.

**KOHLMANN, B. u. F. FRERICHS, Rechentafeln zur quantitat. chem. Analyse.** 212 Seit. gr. 8. 1882. brosch. *M* 3.—, geb. *M* 4.—

Ersparen alles Rechnen bei der Analyse, da von jeder milligrammweise steigenden Menge der häufigsten chem. Verbindungen das Gewicht der Bestandteile direct abgelesen werden kann. — Stas'sche Atomzahlen.

**SHENSTONE, Anleitung zum Glasblasen, für Physiker und Chemiker.** Deutsch bearb. von Dr. H. Ebert. 86 S. mit 44 Holzschnitten. 1887. *M* 2.—

Das einzige Buch über diesen wichtigen Zweig der physikalischen Technik; nach übereinstimmendem Urtheil der Kritik von grosser praktischer Brauchbarkeit.

**THOMSEN, Jul. (Kopenhagen), Thermochemische Untersuchungen.** 4 Bände. 1882—86. *M* 51.—

I. Band: Neutralisation und verwandte Phänomene. XII, 449 S. 1882. Mit 3 Tafeln. *M* 12.—

II. Band: Metalloide. XIV, 506 Seiten. Mit 1 Tafel. *M* 12.—

III. Band: Wässrige Lösung und Hydratbildung. — Metalle. XVI, 567 Seiten. Mit 6 Tafeln. 1884. *M* 15.—

IV. Band: Organische Verbindungen. XVI, 429 Seiten. Mit 1 Tafel. 1886. *M* 12.—

**WAALS, VAN DER, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.** Uebersetzt und mit Zusätzen unter Mitwirkung des Verfassers versehen von Dr. F. Roth. 176 Seiten. Mit 2 Tafeln. 1881. *M* 4.—

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

## Journal für praktische Chemie.

Neue Folge, herausg. von E. von Meyer.

Jahrgang 1891 = 43. u. 44. Band. Preis 24 Mark. Erscheint seit 1834.

In 24 Hefen jährlich bringt das Journal für prakt. Chemie Originalabhandlungen aus allen Gebieten der Chemie, soweit dieselben ein wissenschaftliches Interesse haben. Für Chemiker unentbehrlich.

Jahrgang 1890 enthielt u. a. Abhandlungen von A. Claus, K. Elbs, F. Kehrmann, C. Willgerodt (Freiburg i. B.), K. Jörgensen (Kopenhagen), Blomstrand (Lund), Jannasch (Heidelberg), F. Stohmann (Leipzig), R. Schneider (Berlin), Al. Saytzeff (Kasan) u. s. w.

*Vollständige Reihenfolgen sind, seitdem die vergriffenen Bände durch Umdruck buchstäblich genau nachgebildet wurden, wieder zu haben.*

## Annalen der Physik und Chemie

Neue Folge, unter Mitwirkung  
der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin, insbesondere des Herrn H. v. Helmholtz  
herausgegeben von

**G. Wiedemann.**

Jahrgang 1891 = Neue Folge, Band 42. 43. 44.

(Preis für den in 12 Hefen ausgegebenen Jahrgang von 3 starken Bänden 36 Mk.)

„Die Annalen der Physik und Chemie traten mit dem 1. Januar 1890 in den 100sten Jahrgang. Im Jahre 1790 gründete A. C. Gren, damals Professor in Halle das „Journal der Physik“; nach ihm führte Gilbert, sein Nachfolger im Amte, später Prof. in Leipzig, das Blatt unter dem Titel „Annalen der Physik“ fort. Ihm folgte J. C. Poggendorff in der Redaction der Zeitschrift, welche nunmehr den Namen „Annalen der Physik und Chemie“ bekam. Diesen hat sie bis heute behalten; nach Poggendorffs Tode übernahm G. Wiedemann, Prof. in Leipzig, die Herausgabe; er führt sie noch jetzt, wobei ihn vornehmlich H. von Helmholtz unterstützt. Infolge der Entwicklung der Wissenschaft ist die Chemie mehr und mehr an andere Organe übergegangen; die „Annalen“ haben sich unter der gegenwärtigen Redaction zu einer rein physikalischen Zeitschrift — und zwar zur bedeutendsten der Welt — herausgebildet. Mit Ausnahme der Jahre 1799 bis 1808 ist die ganze zusammengehörige Reihe der 12 Bände des „Journals“ und der 274 Bände der „Annalen“ im Verlag von Johann Ambrosius Barth erschienen. Während ihres hundertjährigen Bestehens haben die „Annalen“ ein getreues und vollständiges Abbild der Fortschritte und Wandelungen der in ihnen vertretenen physikalischen Disciplinen geboten.“ „*Zeitungs-Museum.*“

Die „Annalen“ ergänzend, erscheinen seit 1877

## Beiblätter zu den Annalen der Physik u. Chemie,

herausgegeben von G. und E. Wiedemann.

Jährlich 12 Hefte. Preis 20 Mark.

In einem Band von über 1600 Seiten enthalten die Beiblätter von Fachgelehrten bearbeitete Berichte über sämtliche im laufenden Jahr ausserhalb der „Annalen“ veröffentlichten in- und ausländischen Arbeiten auf dem Gebiet der Physik und physikal. Chemie, ferner zahlreiche Literaturnachweise. — Jeder Band, mit Sach- und Namenregister versehen, bietet somit eine bequeme zuverlässige Uebersicht über den Gang der physikal. Forschung in allen Culturländern. — Probeheft kostenfrei.